Nezavisna Država Hrvatska

Dr ZVONIMIR PINTEROVIĆ

KEMIJA

ZA VIŠE RAZREDE

SREDNJIH I SLIČNIH ŠKOLA



ZAGREB 1943

KEMIJA

ZA VIŠE RAZREDE

SREDNJIH I SLIČNIH ŠKOLA

NAPISAO

DR ZVONIMIR PINTEROVIĆ

Ova je knjiga odobrena kao privremena školska knjiga odlukom Ministarstva narodne prosvjete Nezavisne Države Hrvatske broj U. m. 22550—1943. od 17. travnja 1943.

ZAGREB 1943

IZDANJE NAKLADNOG ODJELA HRVATSKE DRŽAVNE TISKARE

HRVATSKA DRŽAVNA TISKARA ZAGREB

SADRŽAJ

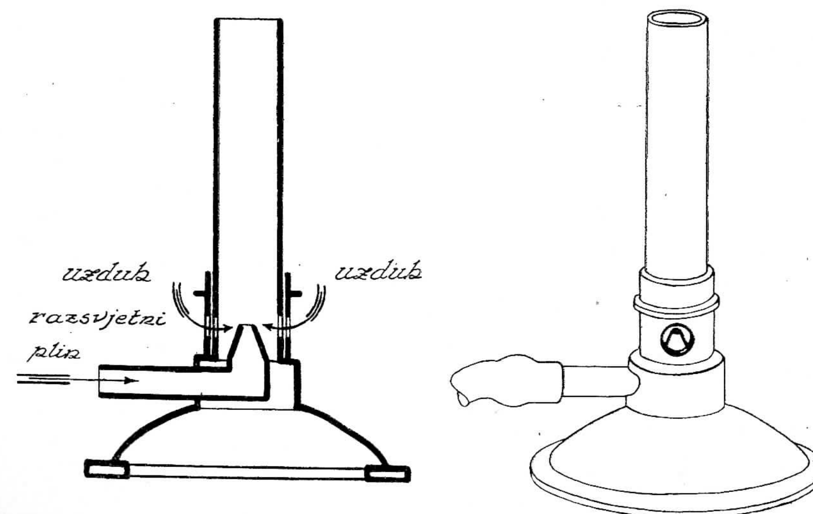
BILJEŽKA. ccm znači kubični centimetar, a cbm znači kubični metar.

UVOD

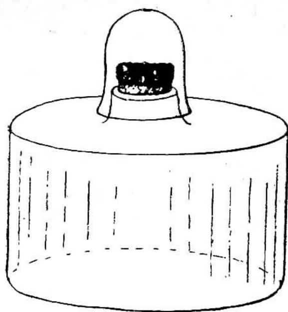
Kemija. Kemijska znanost nastala je iz ljudskoga izkustva. Ona proučava građu, iz koje je sastavljena sva priroda. Tu građu zovemo tvar ili materija (= lat. tvar.). Ljudi su svoju hranu, odjeću, stan, oruđe i oružje najprije pravili neposredno iz tvari, koje su nalazili u tlu, životinjama i biljkama. Poslije su počeli te tvari na različite načine prerađivati; tako su na pr. naučili priređivati jela iz onih dielova biljaka i životinja, koji su prikladni za hranu. Naučili su praviti posude iz gline, učinjati životinjske kože i dobivati kovine iz ruda. Upotrebljavali su tvari iz prirode kao sirovine. Kinezi su znali odavno praviti porculan i barut; znali su, kako se dobiva srebro, zlato, kositar i olovo. Već 2000 godina prije Krista kovali su zlatni, srebrni i bakreni novac. Indijci su dobivali iz ruda različite kovine, osobito željezo. Bojadisali su tkanine grimizom i indigom. Osobito mnogo su toga znali stari Egipćani. Oni su pravili pivo, učinjali kožu, pravili staklo i dobivali iz ruda različite kovine. Vješti su bili u balzamiranju mumija. Tako su ljudi postepeno u svom razvoju sve više upoznavali tvari i njihova svojstva i zavladali njima. Vještine i znanja, do kojih su tako došli, pomalo su se skupila u kemijsku znanost. *Kemija dakle proučava tvari.*

Fizičke i kemijske promjene. Svuda se oko nas u prirodi događaju neprestano različite promjene. Mi promatramo te promjene i izpitujemo ih. Možemo i sami načiniti različite promjene. Kad sami izazivamo promjene u svrhu proučavanja, onda kažemo, da vršimo *pokuse ili eksperimente* (lat. experiri = kušati). Kod toga upotrebljavamo različita pomagala, t. j. sprave ili aparate.

Kod kemijskih pokusa služi nam za grijanje obično Bunsenov plamenik (sl. 1.), ako u mjestu ima razsvjetnog plina. Ako nema plina, onda



Sl. 1. *Bunsenov plamenik*



Sl. 2. *Grijalica s alkoholom*

se obično služimo običnom grijalicom s alkoholom (špiritom, sl. 2.), a ako trebamo višu temperaturu, onda možemo uzeti i neke naročite grijalice s alkoholom ili petrolejem (»Primus«, »Aerogas«, stlačeni plin iz Bujavice).

Načinit ćemo nekoliko pokusa.

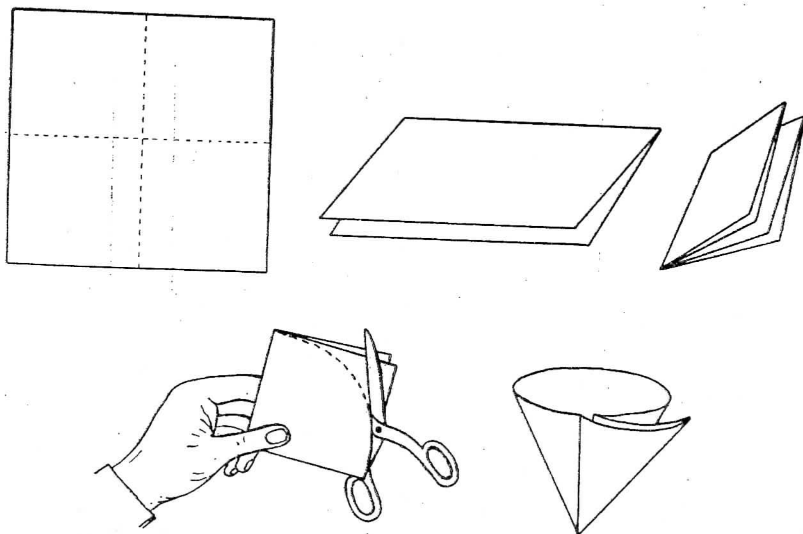
Pokus (P.) 1. Obična željezna žica ne privlači željeznu pilovinu.

P. 2. Magnetiziramo li običnu žicu, onda privlači željeznu pilovinu.

P. 3. Stavimo li platinsku žicu u plamen, užari se. Kad je izvadimo iz plamena i ohladimo, vidimo, da je ostala nepromienjena.

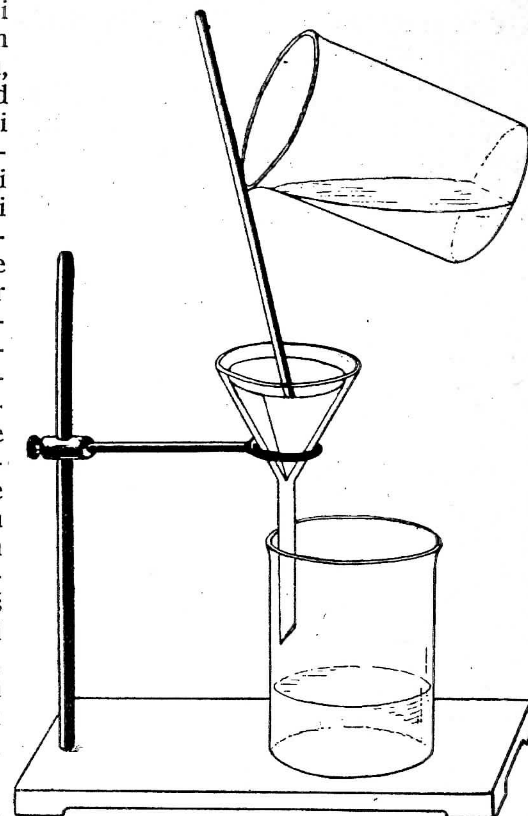
P. 4. Metnemo li magnezijevu žicu ili vrpcu u plamen, užari se i zapali pa izgori jako svietlim plamenom u bieli pepeo, makar je izvadili iz plamena. Ovaj bieli pepeo nije više magnezij.

Ovdje vidimo dvie vrste promjena. Kod prva tri pokusa tvari se nisu bitno promienile; promjene ili nisu trajne (užarena platinska žica) ili je tvar pridržala većinu svojstava, po kojima ju poznajemo (magnetizirano željezo), a kod četvrtog se bitno mienja tvar. Ove dvie vrste promjena vidimo svaki dan oko sebe. Kad se ciepaju drva, mienja se oblik, a drvo ostaje opet drvo. Kad se voda pretvori u paru, mienja se agregatno stanje, ali i vodena para je ista tvar kao i voda, jer, kad se ohladi, pretvori se opet u vodu. Ali kad se drvo metne u naloženu peć, zapali se i izgori, pa onda nema više drva. Ako se željezo ostavi na vlažnom mjestu, zarđa pa se poslije nekog vremena može i sasvim u rđu pretvoriti. Ta rđa više nije željezo. **Nebitne promjene** su **fizičke** i njih proučava **fizika**, a **bitne** su **promjene kemijske** (tvari mienjaju sva svoja svojstva). Njih proučava **kemija**.



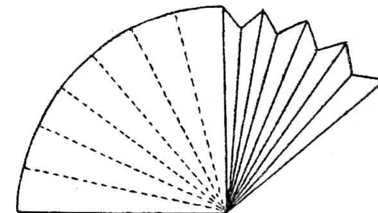
Sl. 3. *Savijanje filtrir-papira*

Smjese. *P. 5.* Izmiešamo li malo željeznog praha s prahom sumpora, dobijemo sivu masu, koju zovemo **smjesom**. Pod povećalom vidimo u toj smjesi čestice željeza i sumpora. Magnetom možemo iz te smjese izvaditi čestice željeza i tako ih odvojiti od sumpora. Ako smjesu metnemo u tekućinu, koja se zove ugljični disulfid, onda se sumpor otopi, a željezo ne. Otopinu odjeljujemo od neraztopljenih čestica **procjeđivanjem** (**filtracijom**) kroz naročiti šupljikavi (porozni) papir, koji se zove papir za procjeđivanje (filtriranje) ili filtrir-papir. Taj se papir presavije tako (sl. 3.), da dobije oblik lievka, i metne onda u stakleni lievak (sl. 4.). Da cieđenje brže ide, može se papir još i naborati (sl. 5.). Prociedimo li našu smjesu na cjedilu (filtru), ostaje željezo, a prolazi bistra tekućina, koja se zove procjedina (filtrat). Iz te procjedine stajanjem se izledi (izkristalizira) sumpor. Sastojine te smjese zadržale su i dalje svoja svojstva.

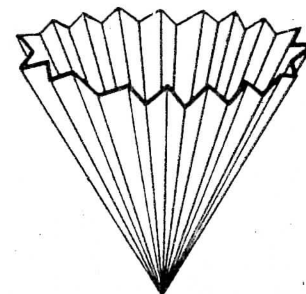


Sl. 4. *Procjeđivanje*

Kad se dvie ili više tvari izmiešaju, pa svaka i poslije toga zadrži sva svoja svojstva, onda je to smjesa. U smjesi ostaju čestice pojedinih sastojina nepromienjene i mogu se razstaviti mehaničkim načinom.



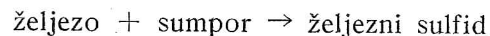
Spojevi. Sinteza. *P. 6.* Smjesu sumpora i željeza metnemo u kušalicu (epruvetu), uzku staklenu posudu s tankim stienama (sl. 6.) ili u staklenu ciev, koju smo na jednom kraju zatalili, pa zagrijemo. Smjesa se užari, a može se i upaliti sumpor. Poslije svršenog žarenja slomimo kliještima kušalicu (ili cjevčicu) i iztresemo masu u porculansku zdjelicu. Sad vidimo drugčiju tvar. Povećalom se više ne vide čestice željeza ni sumpora, a ne mogu se



Sl. 5. *Naborani filtrir-papir*

više ni razstaviti magnetom ili ugljičnim disulfidom, jer više nema ni željeza, ni sumpora.

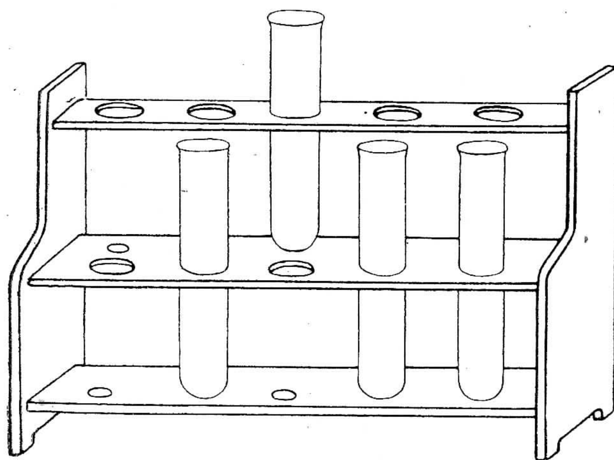
Od dvie različite tvari nastala je nova tvar. Ta nova tvar ima svojstva sasvim različita od svojstava, koja su imale sastojine. To je sada spoj željeza i sumpora, jer su se željezo i sumpor spojili u novu tvar, koja ima posve druga svojstva nego tvari, od kojih je nastala. Taj spoj se zove željezni sulfid. To se prikazuje ovako:



Kad se dvie ili više tvari međusobom spoje, pa se dobije sasvim nova tvar s drugim svojstvima, onda je to spoj.

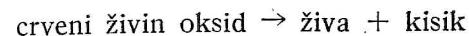
Spajanje dviju ili više tvari u jednu novu zovemo kemijskim spajanjem ili sintezom (grč. syntesis = sastavljanje).

Počela ili elementi. Analiza. *P. 7.* U kušalicu od težko taljiva stakla metnemo malo crvenog praška, koji se zove živin oksid. Grijemo li kušalicu na plamenu, crveni živin oksid počinje da crni. Na hladnijim mjestima kušalice skupljaju se male sitne kapljice neke tvari, koje prepoznajemo kao živu. Kad na otvor kušalice metnemo triesku, koja tinja, ona se jače razžari, a možda i plane i gori plamenom (sl. 7.). To je znak, da izlazi neki plin iz kušalice i da taj plin pospješuje gorenje. Taj plin možemo uhvatiti i skupiti. Kušalicu začepimo probušenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica tako savinuta, da njezin kraj ulazi u posudu s vodom, u t. zv. pneumatsku (grč. pneuma = dah, plin) kadu (sl, 8.). Grijemo li živin oksid, taj plin izlazi iz cjevčice i u vodi se dižu mjehuri. Nad otvor cjevčice metnemo preokrenutu staklenu valjkastu posudu napunjenu vodom ili kušalicu napunjenu vodom, pa se taj valjak ili kušalica napuni tim plinom. Onda valjak pod vodom zatvorimo staklenom pločicom, ili, ako je kušalica, začepimo je prstom, izvadimo iz vode i okrenemo tako, da otvor bude gore. Metnemo triesku, koja tinja, u valjak, ona se naglo zapali i gori jakim plamenom. Taj plin, koji izlazi iz živina oksida i koji jako podpomaže i ubrzava gorenje, zove se kisik.



Sl. 6. *Stalak s kušalicama (epruvetama)*

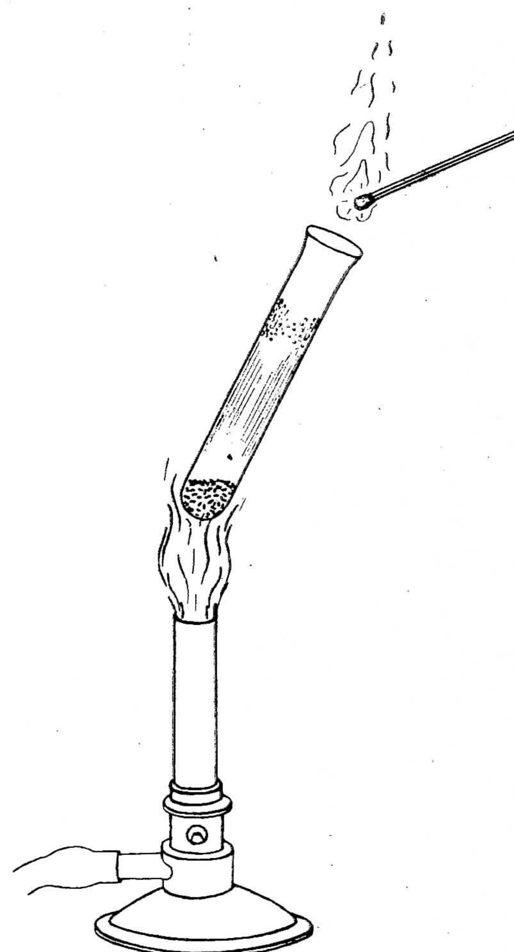
Zagrijavanjem se crveni živin oksid razpada na živu i kisik. Crveni živin oksid sastavljen je dakle od žive i kisika, a mi smo ga razstavili na njegove sastavne dielove. To se prikazuje ovako:



P. 8. Nalijemo vodu zakiseljenu malo sumpornom kiselinom u spravu, koja se zove Hofmannova sprava. Sastavljena je od tri cievi, od kojih su dvie jednake, gore tanje, i imaju pipac, kojim se mogu sasvim zatvoriti (sl. 9.). Treća ciev proširena je gore u širu otvorenu posudu. U one dvie jednake cievi ulazi izvana u svaku utaljena platinska žica s platinskom pločicom na kraju. Spojimo žice s krajevima baterije ili galvanskog članka, da struja prolazi kroz vodu. U obadvie cievi dižu se mjehurići s platinskih pločica, ali u jednoj brže, u drugoj sporije. Poslije nekog vremena vidimo, da u jednoj cievi ima dvaput više plina nego u drugoj. U cievi, gdje je negativni pol (katoda), ima dvaput više plina nego u onoj, gdje je pozitivni pol (anoda).

Odvrnemo pipac na cievi s manje plina, voda se diže, a iz pipca izlazi plin. Trieska, koja tinja, razžari se od njega i plane. To je opet kisik. Otvorimo pipac na drugoj cievi, gdje ima više plina, približimo žigicu, plin se upali i gori slabo svietlim plamenom. Taj plin se zove vodik. (Mjesto Hofmannove sprave može se uzeti i jednostavnija, koju možemo sami načiniti, kao ova na sl. 10).

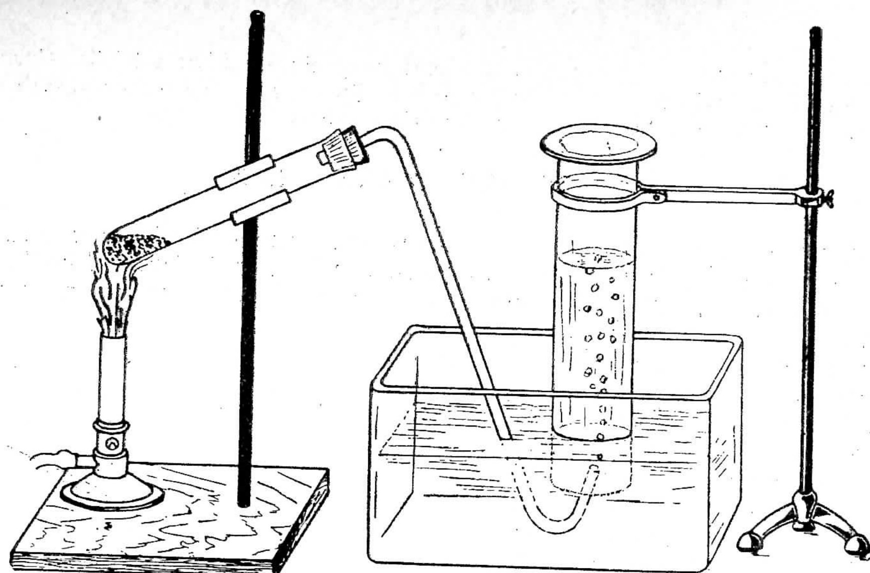
Električna struja razdvaja dakle vodu na dva plina, na vodik i na kisik. Voda je sastavljena od vodika i kisika.



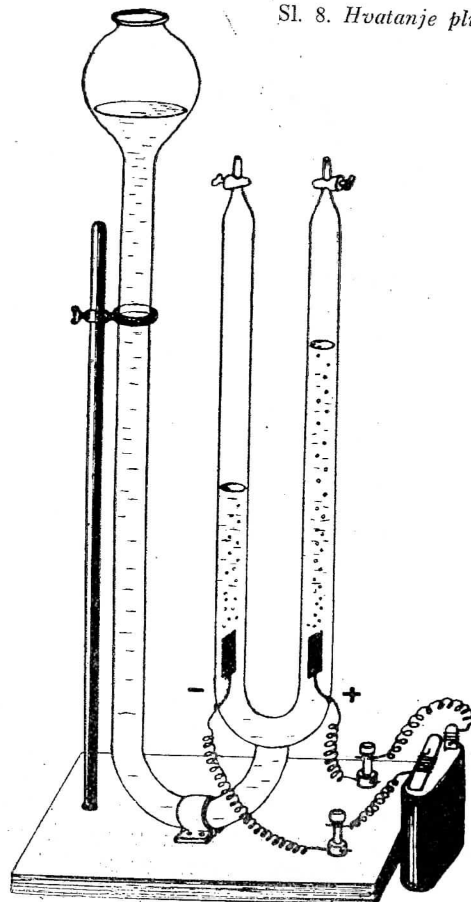
Sl. 7. *Analiza živina oksida*



Kako vidimo, neke se tvari mogu zagrijavanjem i električnom strujom razstaviti u svoje sastavne dielove. Mnogo ima takvih tvari, koje se dadu razstaviti, ali ako pokušamo povišenjem temperature i dodirom s drugim tvarima da živu, kisik ili vodik dalje razstavimo, ne bi nam to uspjelo. Živa, kisik i vodik ne mogu se razstaviti na



Sl. 8. *Hvatanje plina u pneumatskoj kadi*



Sl. 9. *Elektroliza vode u Hofmannovoj spravi*

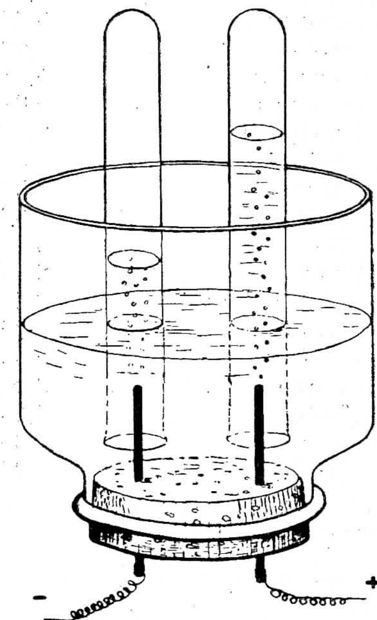
još jednostavnije tvari. Takve jednostavne tvari, koje se ne mogu dalje razstavljati na još jednostavnije, zovu se počela ili elementi (lat. elementa = počela, prvi nauk, uzrok, početak). Ona se kod kemijskih promjena mogu pretvoriti u tvari veće težine (spojevi), ali se nikada ne mogu pretvoriti u tvari manje težine.

Kemijski spojevi su tvari, koje se dadu razstaviti na dva diela ili na više različitih sastavnih dielova.

Razgrađivanje složenih tvari, spojeva, na njihove sastavne dielove, počela, zove se kemijsko razlučivanje, razlaganje, razstavljanje ili analiza (lučenje).

Analiza pomoću električne struje zove se elektroliza. Kad se izpituje, od kakvih se sastojina sastoji neka tvar, onda je analiza kvalitativna, a kad se izpituje i koliko ima kojeg sastavnog diela u određenoj količini spoja, onda je to kvantitativna analiza.

Počela ima danas 92. Od njih su izgrađeni svi spojevi, kojih ima izvanredno mnogo. Neka se počela nalaze slobodna u prirodi, a mnogo ih je više, koja se nalaze samo u spojevima. Kisik, sumpor, bakar, zlato, na pr., nalaze se i elementarni i u spojevima, a klor, natrij, fosfor, na pr. nalaze se samo u spojevima. Počela se međusobno razlikuju svojim fizičkim i kemijskim svojstvima, pa ih obično dielimo u dvie velike skupine, u kovine (metale) i u nekovine (metaloide). Svaka skupina počela odlikuje se nekim zajedničkim svojstvima. Kovine imaju poseban sjaj, koji se zove kovinski sjaj, vode dobro toplinu i elektricitet, neprozirne su, dadu se kovati i raztezati, i daju spojeve, koje nazivamo lužine ili baze. To su na pr. kalij, natrij, kalcij, magnezij, željezo, cink, bakar, zlato, srebro, platina i t. d. Nekovine su: fluor, klor, brom, jod, kisik, sumpor, selen, telur, dušik, fosfor, arsen, ugljik, silicij i bor. Ta počela daju spojeve, koje zovemo kiselinama. Vodik stoji po svojim svojstvima između kovina i nekovina. Kod nekih se počela opaža prielaz između kovina i nekovina, pa u nekim prilikama pokazuju svojstva kovina, u drugim svojstva nekovina.



Sl. 10. *Jednostavna sprava za elektrolizu*

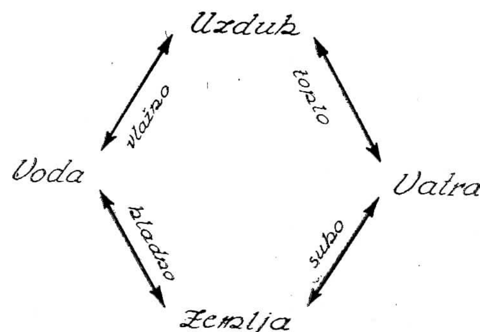
Najrazprostranjenije počelo je kisik. Ako uzmemo površinu naše zemlje do 19 km dubine, onda sastavljaju kopno, more i atmosferu počela ovako:

Počelo	zem. kora %	morska voda %	atmosfera %
kisik	46,59	85,79	23,1
silicij	27,72	—	—
aluminij	8,13	—	—
željezo	5,01	—	—
kalcij	3,63	0,05	—
magnezij	2,90	0,14	—
natrij	2,85	1,14	—
kalij	2,60	0,04	—
titan	0,63	—	—
fosfor	0,13	—	—
vodik	0,13	10,67	—
mangan	0,10	—	—
sumpor	0,052	0,09	—
barij	0,050	—	—
klor	0,048	2,07	—

Počelo	zem. kora %	morska voda %	atmosfera %
brom	—	0,008	—
krom	0,037	—	—
ugljik	0,032	0,002	—
dušik	—	—	75,4
fluor	0,030	—	—
cirkon	0,026	—	—
nikalj	0,020	—	—
stroncij	0,019	—	—
vanadij	0,017	—	—
cerij, itrij	0,015	—	—
bakar	0,010	—	—
uran	0,008	—	—
volfram	0,005	—	—
litij	0,004	—	—
cink	0,004	—	—
niobij, tantal	0,003	—	—
hafnij	0,003	—	—
torij	0,002	—	—
olovo	0,002	—	—
kobalt	0,001	—	—
bor	0,001	—	—
berilij	0,001	—	—

Brojevi označuju utezne postotke. Navedeni su samo brojevi preko 0,001%.

BILJEŽKA. Kako smo u uvodu vidjeli, ljudi su se odavna bavili kemijskim pojavama i već su u starom vieku imali mnogo znanja o različitim tvarima i procesima. Stari Grci nisu imali osobito mnogo dara za takve praktične stvari. To sve dakako nije još bila kemijska znanost. Teoretski obrađena kemijska pitanja u to vrieme samo su dio filozofskih razmišljanja. Takva pitanja nalazimo obrađena u spisima grčkih filozofa. Eleati razmišljaju o tvari. To su Ksenofan Kolofonski iz 6. vieka prije Krista, Parmenid (oko g. 460.) i Zenon (oko g. 500.). Tales Miletski (oko g. 600.), Anaksimen (oko g. 500.) i Heraklit (oko g. 500.) razmatraju postanak tvari. Filozofska misao željela je i onda, kao i danas, obuhvatiti što veći broj različitih pojava jednom obćom idejom. Tako su i grčki filozofi nastojali, da golemu raznovrstnost tvari u prirodi svedu na mali broj osnovnih počela. Neki su uzimali, da je cieli sviet načinjen iz jedne pratvari (pramaterije). Talesu je to bila voda, Anaksimenu zrak, a Heraklitu vatra. Empedoklo (490.—430. g.) naučava, da ima četiri počela, od kojih se sastoji sviet. To su zemlja, vatra, zrak i voda. Njegovu je nauku prihvatio Aristotel (g. 384.—322.). Po Aristotelu svako je od ovih počela nosilac određenih svojstava. Ima četiri glavna svojstva: suho, toplo, vlažno i hladno.



Počela se mogu pretvarati jedna u druga izmjenjujući svoja osnovna svojstva. Međusobnim spajanjem počela određenih svojstava stvara se sva raznovrstnost vidljivog svieta sa svim bezbrojnim njegovim oblicima.

Među kovinama ističu se zlato i srebro. Nije čudo, da je nastala želja, da se uzmognu druge kovine pretvoriti u zlato i srebro. Mnogo se ljudi počelo tim baviti. To je bio praktični zaključak iz Aristotelova učenja, po kojem je potrebno samo znanje, da se vješto slože počela i svojstva, pa da se dobije ono, što se želi. Ljudi su tražili »kamen mudraca«. To je sredstvo, kojim bi pretvarali obične kovine u plemenite. Iz toga vremena potječe i naziv kemija. Prvi put dolazi u spisima Egipćanina Zosima (u 4. stoljeću poslije Kr.) izraz kemi (= crn). Ta rieč je u starom vieku značila i zemlju Egipat. Sada se tumači, da je kemija = egipatska nauka ili opet crna nauka, t. j. tajna nauka, jer su Egipćani tajili svoje znanje pred drugima. Od Egipćana su tu nauku prihvatili Arapi, i od njih dolazi naziv alkemija. (»Al« je arapski član.) Od 3. do 15. stoljeća je a l k e m i j s k o d o b a. Među alkemičarima ističu se arapski liečnik Džabir ibn Hajan ili Al Geber (u 9. stoljeću), dominikanac Albertus Magnus ili Albert von Bolstädt (1193.—1280.) i englezki franjevac Roger Bacon (1215.—1294.). Alkemičari su u svojoj težnji da odkriju kamen mudraca, odkrili i iztražili mnogo važnih tvari i stekli mnogo znanja. Po njima se kemija obogatila velikim brojem novih činjenica i praktičnim izkustvom. Konačno se spoznalo, da se kovine ne dadu pretvarati. Alkemičari su tražili još i »eliksir života«. To bi trebao da bude sveobći liek, koji će uzdržati čovjeka vječno mlada i zdrava; zato su alkemičari izpitali ljekovito djelovanje mnogih tvari.

Tim su priredili polje za novo razdoblje u razvoju kemije, a to je i a t r o k e m i j a (grč. iatros = liečnik) ili liečnička kemija. Začetnik joj je Paracelsus (Theophrastus Paracelsus 1493.—1541.). On kaže, da prava svrha kemije nije pravljenje zlata, nego pravljenje liekova. Iatrokemijsko doba traje u 16. i 17. stoljeću. U 17. stoljeću prestaje kemija biti samo sredstvo za postizavanje praktičnih ciljeva. Englez R o b e r t B o y l e (1626.—1691.) u z d i ž e k e m i j u n a s a m o s t a l n u z n a n o s t. Po njemu je zadaća kemije da pronađe, od čega se sastoje različite tvari, da se izpitaju pojave kod sastavljanja i razstavljanja tvari i da se nađu zakoni, po kojima se to događa. On veli: »Pokušao sam shvatiti kemiju ne kao liečnik ili alkemičar, nego kao filozof.«

Kemiju dielimo na dva diela, na a n o r g a n s k u (neorgansku) i na o r g a n s k u. Počelo ugljik čini izvanredno mnogo spojeva. Ti spojevi su sastavni dio biljnih i životinjskih tjelesa; zato se zovu organski spojevi i proučavaju se u organskoj kemiji. Zato se organska kemija često zove kemija ugljikovih spojeva. Sva ostala počela se proučavaju u anorganskoj kemiji, a i samo počelo ugljik i neki njegovi spojevi. Anorganskih spojeva ima oko 40.000, a organskih gotovo deset puta toliko. To je već dovoljan razlog, da se proučavaju posebno, premda nema neke načelne razlike između tih spojeva. Nema je ni između prirodnih spojeva i onih, koji su na umjetni način načinjeni. Organskih spojeva proučenih ima više umjetnih nego prirodnih.

Vježba: 1. Je li rđa počelo ili spoj? 2. Nabroji nekoliko tvari, za koje misliš da su spojevi. 3. Nabroji nekoliko tvari, za koje misliš da su počela. 4. Poznaš li iz izkustva još koju kovinu osim željeza, bakra, srebra i zlata? 5. Poznaš li koju prirodnu smjesu? 6. Kako se u dnevnom životu procjeđuju različite tekućine? 7. Zašto se u nekim krajevima procjeđuje voda za piće? 8. Kakva je razlika između smjese i spoja?

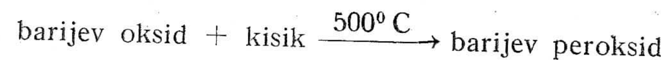
KISIK

Nalaženje. Kisik je najrazprostranjenije počelo. Ima ga u prirodi toliko, koliko svih drugih počela zajedno. U slobodnom stanju nalazi se u zraku pomiešan s dušikom, a u vezanom u najrazličitijim spojevima.

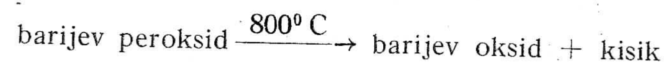
Dobivanje. Kisik se može dobiti iz zraka ili iz svojih spojeva. Vidjeli smo, da se može dobiti grijanjem živina oksida i elektrolizom vode. Za dobivanje na veliko (tehničko dobivanje) služi zrak. U posebnim spravama pretvori se plinoviti zrak uz jaki tlak i veliko ohlađivanje u tekućinu.

Iz te tekućine izlazi postupnim grijanjem najprije dušik, jer ima niže vrelište, pa se tako može odieliti kisik od dušika.

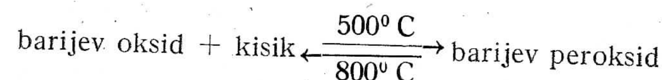
Drugi način za dobivanje kisika iz zraka je taj, da se zrak vodi preko spoja, koji se zove barijev oksid. Taj se spoj ugrijan na 500° C i on veže na sebe kisik, spaja se s njim u spoj, koji se zove barijev peroksid. Taj kemijski proces prikazujemo ovako:



Povisi li se temperatura na 800° C, razpadne se barijev peroksid na barijev oksid i elementarni kisik:



Taj se proces zove *okretljiv* ili *povratan* (reverzibilan). Tako se zovu oni procesi, koji prema vanjskim uvjetima mogu ići u jednom ili u drugom smjeru. Prikazujemo taj proces ovako:



Danas je taj postupak za dobivanje kisika još poboljšan, a zove se Brinov postupak. Kod temperature od 700° C, dakle temperature između 500° C i 800° C, pušta se najprije u aparaturu zrak pod tlakom. Barijev oksid se pretvara u barijev peroksid, a na kraju uređaja izlazi dušik kroz ventil. Sad se uređaj sisaljki udesio tako, da ne tlače, nego da sisaju, nastaje dakle vacuum. U vacuumu pri temperaturi od 700° C barijev peroksid odpušta kisik. Temperatura se ne mora mienjati, a to je vrlo povoljno za tehničku izvedbu uređaja (aparature). Sad barijev peroksid odpušta kisik. Tako se zaštedi na gorivom tvorivu i proces teče bez prekidanja. Dobiva se 96%-ni kisik na taj način.

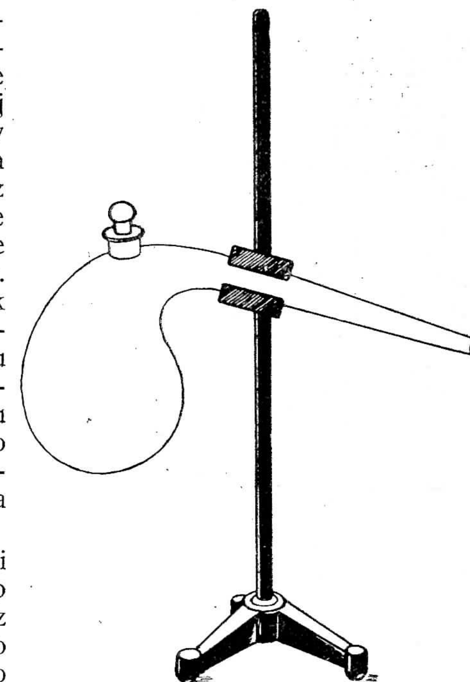
Kod kemijskih pokusa uzimamo za dobivanje kisika obično spoj, koji se zove kalijev klorat, a sastoji se od počela kalija, klora i kisika. Taj spoj grijanjem odpušta kisik. Iz 1 kg kalijeva klorata može se dobiti 270 litara kisika. Kalijevu kloratu dodaje se obično jedna trećina u prah smrvljena piroluzita. To je spoj mangana i kisika. On ima svojstvo da ubrzava odpuštanje kisika iz kalijeva klorata, a da se sam pri tom ne mienja. *Takve tvari, koje samo svojom prisutnošću djeluju na tiek kemijskih procesa, a da se same pri tom ne mienjaju, zovu se katalizatori.* Oni mogu ubrzavati ili usporavati kemijske procese. Ta se pojava zove *kataliza.* Kisik se može lako dobiti i grijanjem kalijeva permanganata (hipermangana).

P. 9. Smjesu kalijeva klorata i piroluzita metnemo u težko taljivu kušalicu, udesimo sve kao kod prijašnjeg pokusa za dobivanje kisika iz živina oksida, grijemo i hvatamo kisik u staklene valjke u pneumatskoj kadi. Napunimo nekoliko valjaka i pokrijemo ih staklenim pločicama. Na dnu valjka treba da ima malo vode, a u jedan metnemo malo pieska.

Gazometar. Kisik, koji razvijamo iz kalijeva klorata, možemo spremiti i u posudu, koja se zove gazometar, pa ga onda odavde po potrebi uzimati. U tom se slučaju uzme veća količina smjese kalijeva klorata i piroluzita i grije u boci ili retorti (sl. 11.). Gazometar sastoji se iz dvie posude (sl. 12.). Gornja je spojena s donjom pomoću cievi, koja seže do dna donje posude. Ta ciev ima pipac. Donja posuda ima pri dnu otvor, koji se može dobro zatvoriti, a gore ima odvodnu ciev s pipcem.

P. 10. Najprije se iztjera iz gazometra zrak, tako da se obje posude napune vodom i onda zatvore pipci. Sad se otvori otvor na donjoj posudi i u njega stavi odvodna ciev od sprave za razvijanje kisika, pa će kisik ulaziti u donju posudu i iz nje iztiskivati vodu (sl. 12.). Kad je donja posuda puna kisika, izvuče se odvodna ciev i zatvori donji otvor. Sad možemo po volji uzimati kisik iz gazometra, tako da najprije otvorimo pipac na spojnoj cievi između gornje i donje posude. Voda će svojom težinom malo stisnuti kisik u donjoj posudi. Ako sad otvorimo pipac na odvodnoj cievi donje posude, kisik će izlaziti zbog pritiska vode iz gornje posude.

Gazometar se može napraviti i od dvie oveće boce. Svaka ima čep od pluta, koji ima dvie rupe. Kroz jednu ide staklena ciev (teglica) do dna, a kroz drugu kraća koljenasto savinuta ciev. Obje teglice spojene su cievlju od kaučuka (sl. 13.).

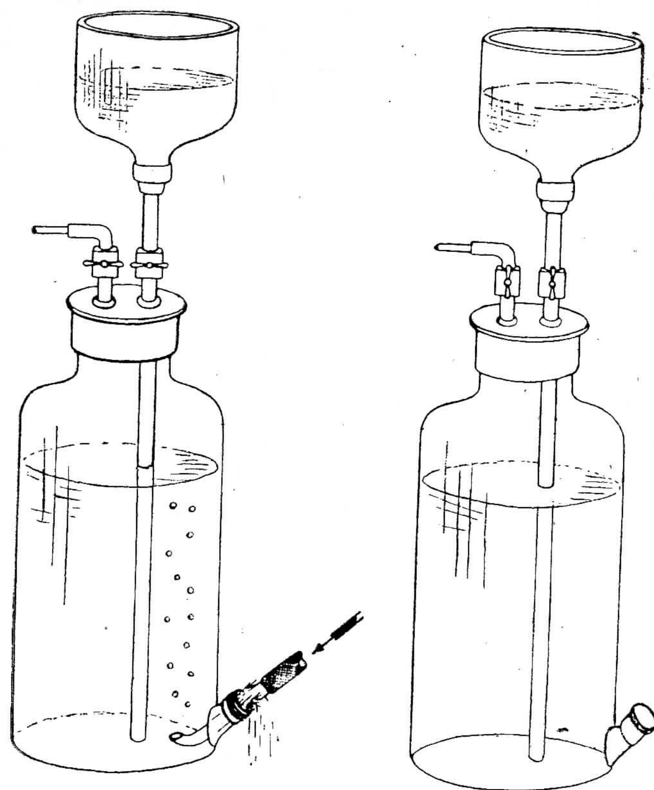


Sl. 11. *Retorta na stalku*

P. 11. Jednu bocu napunimo vodom i metnemo da stoji na višem mjestu, a drugu metnemo niže. Viša se spoji sa spravom za razvijanje kisika, pa će kisik ući u nju, a voda će teglicama prelaziti u donju bocu. Kad se gornja boca napuni kisikom, onda se njena kratka ciev, na koju je nataknut komadić cievi od kaučuka, zatvori zažimačem, elastičnom sponom od žice. Ako sad treba kisika iz gazometra, onda se boce s vodom postavi na više, pa će kisik doći pod tlak i izlaziti, kad se otvori zažimač (sl. 14.).

Oksidacija. Oksidi. *P. 12.* U prvu posudu s kisikom metnemo trieščicu koja tinja. Trieščica plane i gori sjajnim plamenom. To se ponavlja, koliko god puta se unese trieščica u posudu, samo se mora sve dublje unositi, jer je kisik u gornjim slojevima već potrošen, a ujedno je to znak, da je kisik teži od zraka (sl. 15.).

P. 13. U drugu posudu metnemo natrij u željeznoj žličici (kutljačici) i dotaknemo se ugrijanom željeznom žicom, pa će se zapaliti i naglo izgorjeti (sl. 15.). Razvija se bieli dim. Posudu poklopimo staklenom pločicom.

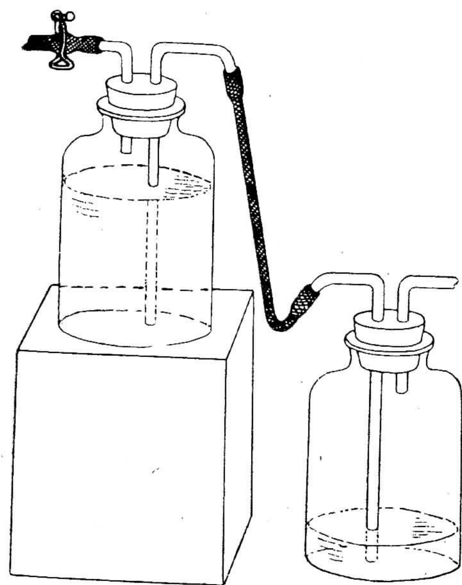


Sl. 12. *Gazometar*

P. 14. U treću posudu metnemo u žličici sumpor i učinimo isto kao i kod natrija. I sumpor će naglo gorjeti jasnim ljubičastim plamenom (sl. 15.). I tu se razvija bieli dim, pa i tu posudu poklopimo staklenom pločicom.

P. 15. U četvrtu posudu metnemo u žličici fosfor i opet učinimo isto kao kod natrija, pa će i on naglo izgorjeti osobito jasnim plamenom (sl. 15.). Tu se razvija gusti bieli dim, pa opet poklopimo staklenom pločicom i tu posudu.

P. 16. U petu bocu s pieskom na dnu metnemo spiralno savijenu željeznu žicu, na koju je na kraju nataknut komadić zapaljene gube (truda). Guba će planuti i izgorjeti, a za njom odmah i željezna žica sipajući iskre (sl. 15.). Može se mjesto gube uzeti i komadić drvenoga ugljena, koji se najprije razžari na plamenu plamenika. Tada najprije gori ugljen sjajnim plamenom. (Može se upotrebiti čelična žica od tambure, koja se najprije odkali zagrijavanjem ili se uzme čelična opruga).



Sl. 13. *Jednostavni gazometar (punjenje)*

Iz tih pokusa vidimo, da goriva tiela gore u kisiku jače i brže nego u zraku, a gore i ona tiela, koja na zraku ne gore, na pr. željezo. Ove se tvari spajaju s kisikom uz razvijanje topline, a često i uz pojavu svietla. I počela čine s kisikom spojeve, koje zovemo oksidima, a to spajanje s kisikom zovemo oksidacijom.

Oksidi su spojevi počela s kisikom. Oksidacija je spajanje kisika s nekom tvari.

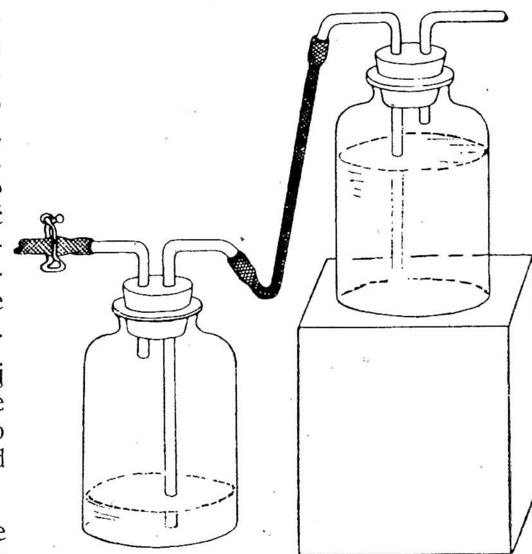
To spajanje možemo ovako prikazati:



natrij + kisik → natrijev oksid
sumpor + kisik → sumporni oksid (dioksid)
fosfor + kisik → fosforni oksid
željezo + kisik → željezni oksid
ugljik + kisik → ugljični oksid (dioksid)

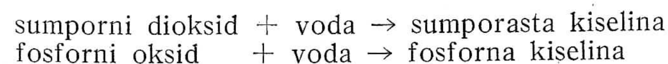
Kiseline i baze. *P. 17.* Promućkamo onaj dim i vodu u posudi, u kojoj je gorio sumpor. Voda upija taj dim. Ako kušamo malo jezikom tu vodu, osjetimo, da ima kiseo okus. Voda se dakle promienila. Ako u tu vodu metnemo komadić modrog lakmusova papira, papir će pocrvenjeti. Ako metnemo malo ljubičaste lakmusove tinkture, i ona će pocrvenjeti.

P. 18. Promućkamo onaj dim i vodu u posudi, u kojoj je gorio fosfor, i tu možemo točno sve jednako opaziti kao i kod prijašnjeg pokusa.



Sl. 14. *Jednostavni gazometar (izpražnjivanje)*

U oba slučaja voda se promienila. Oksid sumpora u prvom slučaju spojio se je s vodom u novi spoj kisela okusa. Taj spoj zovemo sumporasta kiselina. U drugom slučaju spojila se voda s fosfornim oksidom u fosfornu kiselinu. To možemo ovako prikazati:



sumporni dioksid + voda → sumporasta kiselina
fosforni oksid + voda → fosforna kiselina

Kao što je sumpor i fosfor, tako ima i drugih nekovina, kojih oksidi s vodom daju tekućine kisela okusa, koje pretvaraju modri lakmusov papir u crveni. Takvi spojevi zovu se kiseline.

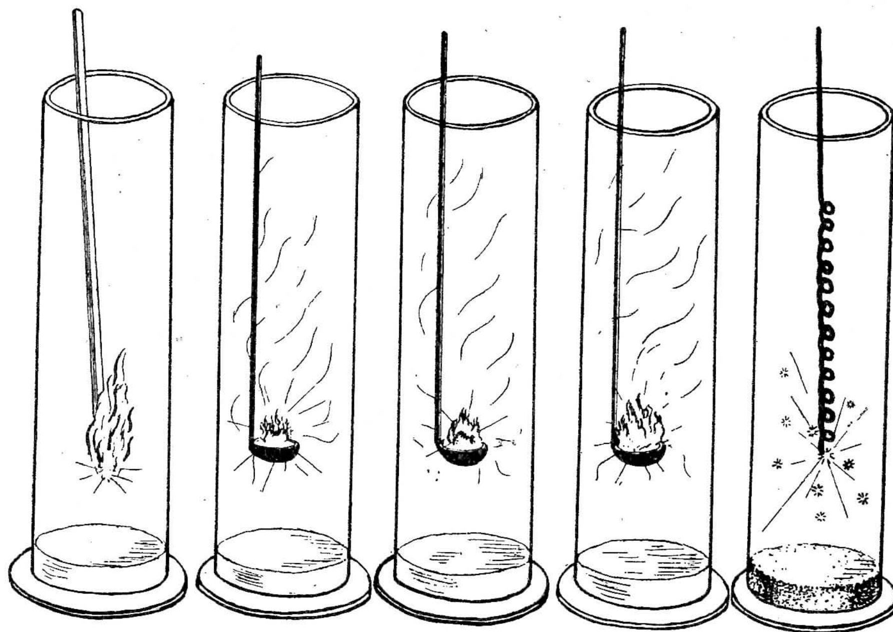
P. 19. Ako promućkamo onu posudu, u kojoj je gorio natrij, pa kušamo tekućinu, osjetimo lužnat okus. Ta tekućina djeluje na crveni lakmusov papir tako, da pomodri. I ljubičasta lakmusova tinktura pomodri u toj tekućini.

I tu se voda promienila. Oksid natrija spojio se je s vodom u spoj, koji zovemo natrijev hidroksid (ili natrijeva baza, ili natrijeva lužina), a taj se je otopio u vodi. To prikazujemo ovako:

natrijev oksid + voda → natrijeva lužina
(» baza)
(natrijev hidroksid)

Kao što je natrij, tako ima još kovina, kojih oksidi s vodom daju tekućine lužnatog okusa, koje pretvaraju crveni lakmusov papir u modri. Takvi spojevi zovu se lužine ili baze.

Lakmus. Lakmus se pravi od nekih lišajeva, što rastu uz zapadno europske morske obale. U trgovinu dolazi u komadićima tamnomodre boje, a mora se čuvati od svietla, jer gubi boju. Od lakmusa se pravi tinktura otapanjem u vodi ili se prave lakmusovi papiri u crvenoj i modroj boji.



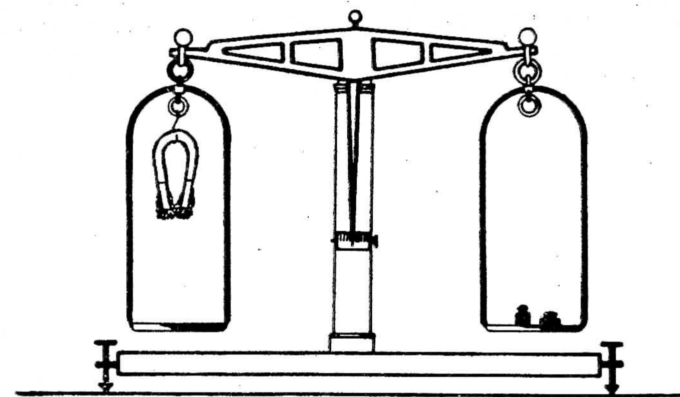
Sl. 15. *Gorenje u kisiku: drvene trieščice, natrija, sumpora, fosfora i željezne žice*

Gorenje. Kod spajanja tvari s kisikom vidjeli smo, da se uz promjenu svojstava tih tvari još pojavljuje toplina i svjetlost. Takva se oksidacija zove gorenje.

Gorive tvari, koje hoćemo oksidirati, moramo najprije zapaliti. To postižemo zagrijavanjem do određene temperature. To je temperatura paljenja. Za fosfor je 60° C, za sumpor 260° C, za drvo 500°—600° C, a nije uviek jednaka, jer ovisi o različitim uvjetima, na pr. o veličini površine, o agregatnom stanju i t. d. U čistom su kisiku temperature paljenja mnogo niže nego u zraku.

Kako u zraku ima kisika, to on utječe na različite tvari i oksidira ih. Željezo duljim stajanjem na zraku prelazi u oksid, pa kažemo da željezo rđa. Kad je željezo gorjelo u kisiku, bila je oksidacija burna, oslobodilo se najedanput mnogo topline i zbog nje se usijalo željezo i nastali oksid. Kod rđanja je oksidacija spora i toplina pomalo nastaje i gubi se.

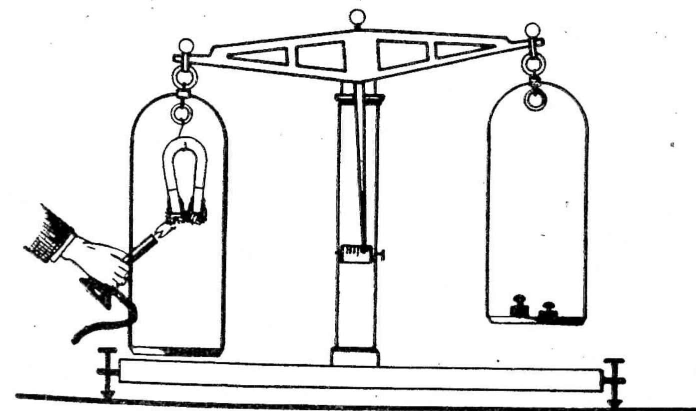
I mnoge druge kovine rđaju, t. j. oksidiraju se i na njima se stvaraju slojevi kovinskih oksida. Da zaštitimo kovine od oksidacije, moramo ih odieliti od kisika u zraku. To se čini obično tako, da se kovine premažu kakvom uljenom bojom ili grafitom.



Sl. 16. *Demonstraciona vaga*

Kod izgaranja mnogih tvari često nastaju plinoviti proizvodi, koji odlaze u zrak, pa ih ne vidimo i onda ne možemo očito vidjeti, da se ta tvar spojila s kisikom. Nastali oksid mora biti teži od prvobitne tvari. Ako je nastali oksid kruta tvar, onda ga možemo izmjeriti i vidjeti, da se težina povećala. To možemo vidjeti na pr. kod oksidacije željeza.

P. 20. Na t. zv. demonstracionu vagu (vagu za pokazivanje pokusa u školi) metnemo na jednu stranu magnet, na koji smo uhvatili što se više može željezne pilovine. Izvažemo to sve stavljanjem utega na drugu

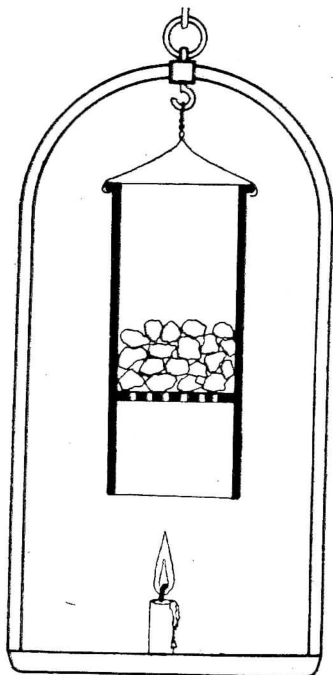


Sl. 17. *Oksidacija željeza na vagi*

stranu i kad bude ravnoteža, zatvorimo vagu (sl. 16.). Sad oprezno primaknemo samo malo plamen pilotini, pa se pilotina razžari, jer se spaja s kisikom iz zraka. Ako sad otvorimo vagu, pretegne ona strana, na kojoj je željezna pilotina, jer je postala teža (sl. 17.). Željezo se spojilo s kisikom zraka u željezni oksid, koji je teži od samog željeza.

I plinovi, koji nastaju kod gorenja različitih tvari, dadu se uhvatiti i izmjeriti, ali tu treba već složenijih sprava.

P. 21. Na jednu stranu vage metnemo svieću i iznad nje valjak, u kome se na sitastom dnu nalazi natronsko vapno. Izmjerimo sve točno i zapalimo svieću (sl. 18.). Poslije nekog vremena pretegne ona strana, na kojoj je svieća. Natronsko vapno ima svojstvo da zadrži u sebi plinovite produkte gorenja.



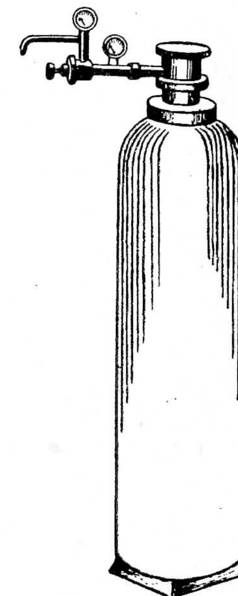
Sl. 18. *Gorenje svieće na vagi*

Svojstva kisika. Vidimo, da je kisik kod obične temperature plin bez boje, okusa i mirisa. Malo je teži od zraka (1,1053 puta). Jedna litra kisika težka je 1,42895 g kod 0° C i 760 mm živina tlaka. On sam ne gori, nego podržava gorenje i u njemu jače gore tvari nego u zraku. Mnoge tvari, koje u zraku ne gore, u kisiku gore. Kod više temperature spaja se skoro sa svim počelima i razvija mnogo topline. Kisik se može uz tlak od 49,7 atmosfera pretvoriti u tekuće stanje, ako se ohladi na —118,8° C. Iznad ove temperature ne može se nikakvim tlakom pretvoriti u tekućinu. Takva najviša temperatura, uz koju se neki plin još može pretvoriti u tekućinu, zove se kritična temperatura. Tlak, uz koji se to vrši, zove se kritični tlak.

I litra vode otapa kod 0° C i 780 mm 49 ccm kisika, kod 20° C 31 ccm, kod 100° C 17 ccm. Topivost kisika opada, kad temperatura raste. Postoji i odnos između topivosti i izvanjeg tlaka. Topivost plinova uz stalnu temperaturu je upravno razmjerna tlaku. Koliko puta se poveća tlak, toliko puta je veća topivost. To je Henryjev zakon (William Henry, 1774.—1836., englezki kemičar).

Upotreba kisika. Kisik se troši kod disanja i gorenja, pa je disanje također nekakva oksidacija, kod koje se razvija tjelesna toplina. Upotrebljava se u medicini u obliku kisikovih voda, koje se dobiju utiskivanjem kisika u vodu, slično kao soda voda. Upotrebljava se za razpirivanje plamena i postizavanje visokih temperatura u veleobrtu. Za tu svrhu dolazi u trgovinu sabijen (komprimiran) pod velikim tlakom (120 atmosfera) u velikim čeličnim bocama (sl. 19.). U malim čeličnim bocama dolazi kisik u naročitim spravama za disanje, što ih upotrebljavaju ronioci, vatrogasci, radnici u zagušljivim prostorijama i zrakoplovci u velikim visinama. I u podmornicama i rudnicima treba čistog kisika za osvježivanje zraka.

Reakcija. Reagens. *P. 22.* Mućkamo u boci vodu s običnim vapnom, pa ostavimo, da se vapno slegne. Veći dio vapna padne na dno, a nešto malo se otopi u vodi. To je vapnena voda. Prociedimo je, da bude sasvim bistra. Ako bistru vapnenu vodu mućkamo u boci, u kojoj ima zraka ili kisika, ne će se ništa promieniti, ali, ako je mućkamo u onoj boci, u kojoj je gorio ugalj u kisiku, onda će se ta bistra vapnena voda zamutiti i postati kao mlieko biela. Plinoviti ugljični dioksid, koji je nastao oksidacijom ugljika i koji ne vidimo, djelovao je na vapnenu vodu. Vapnena voda, t. j. sredstvo, koje nam iznosi na vidjelo nešto, što je prisutno, pomoću koje prepoznajemo stanovita počela ili spojeve, zove se reagens, a promjena, koju proizvede, zove se reakcija. Reagensom se zove i svaka kemijska tvar, (substancija), koja se upotrebljava kod kemijskih radova za izazivanje pretvaranja, otapanja, taloženja i t. d. Tako je i trieščica, koja tinja, reagens na kisik. U smjesi plinova dokazujemo prisutnost kisika tako, da tu smjesu vodimo kroz lužnatu otopinu pirogalola, pa ta otopina pocrni. Ako je vodimo kroz lužnatu otopinu ferosulfata i pirokatehina, tada otopina pocrveni.



Sl. 19. *Čelična boca za stlačene plinove*

Ozon. Kad električne iskre prolaze kroz zrak, osjeti se neki osobiti miris. To se osjeća, na pr., za vrieme oluje i grmljavine ili pokraj jakih električnih strojeva kod rada. Taj miris je od ozona, koji nastaje iz kisika. Ozon se stvara i kod izparivanja većih množina vode utjecajem sunca i kod polagane oksidacije fosfora na zraku. Ima ga nad morskom površinom, nad poljima, u šumama, osobito crnogoričnim, gdje nastaje oksidacijom eteričnih ulja, kojih ima u crnogoričnom drveću. Nastaje i kod sušenja rublja na sunčanom svietlu. Razvija se djelovanjem ultraljubičastih zraka.

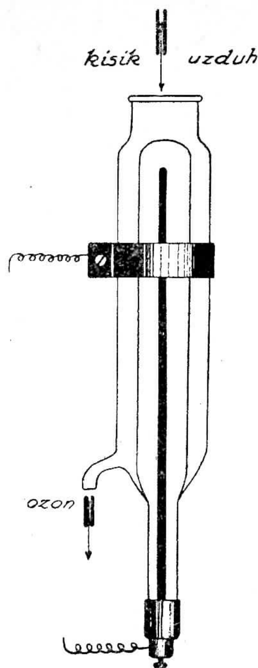
P. 23. Uzmemo nešto kristala kalijeva permanganata i metnemo u staklenu čašicu. To je tvar, koja ima u sebi mnogo kisika, a zove se još i hipermangan. Polijemo li te kristale s malo sumporne kiseline, osjeća se miris ozona i vidi kako izlazi plin.

Ozon je kod obične temperature plin osobita mirisa, koji djeluje na organe za disanje. Djeluje jače oksidaciono od kisika, zato ga zovu aktivnim kisikom. Ozon uništava bakterije i razara tvari nastale truljenjem. Zato se njim sterilizira, čisti pitka voda i izbjeljuju pamučne i lanene tkanine.

Ozon i kisik su dva različita oblika jedne te iste tvari. Takvi različiti oblici jedne te iste tvari zovu se alotropske modifikacije. Sposobnost počela, da se javljaju u više oblika s različitim fizičkim i kemijskim svojstvima, zove se alotropija.

Veće količine ozona dobivaju se, kad kroz kisik izbijaju električne iskre u posebnim spravama, koji se zovu ozonizatori.

P. 24. Siemensov ozonizator je sprava od stakla i kovine. Uža staklena ciev je zatvorena sa svih strana i u njoj se nalazi kovinska igla.



Sl. 20.
Siemensov ozonizator

Oko te uže cievi nalazi se šira staklena ciev sa dva otvora, većim kao grlo boce i manjim kao ciev. Na tu ciev se može nataknuti kaučukova ciev i spojiti sa sisaljkom, koja provlači zrak kroz ozonizator. Oko šire cievi ima kovinski prsten. Taj prsten spoji se s jednim polom Ruhmkorffova induktora, a igla s drugim polom (sl. 20.). Kad se pusti električna struja kroz induktor, onda prolazi struja visoke napetosti između prstena i igle kroz staklo i zrak u ozonizatoru. Ako iza ozonizatora metnemo posudu, u kojoj ima vodene otopine kalijeva jodida i škroba, pa udesimo da zrak, koji sada ima ozona, ide kroz tu otopinu, onda će od ozona ta otopina pomodriti. Ako sisamo čisti zrak kroz tu otopinu, onda ne pomodri. To je reagens na ozon. (sl. 21.).

plin

Sl. 21. *Provođenje plina kroz tekućinu*

BILJEŽKA. Kisik je 1771. god. odkrio englezki prirodoslovac Joseph Priestley (1733.—1804.) grijanjem živina oksida. Osim kisika odkrio je amoniak, sumporastu kiselinu i različite druge tvari. Priestley je našao, da kisik vanredno dobro podržava gorenje i da se može udisati. On nije znao, da je zrak smjesa i da je on odkrio jedan od sastavnih dielova zraka, kojeg je nazvao »dobri zrak«.

U isto vrieme odkrio je kisik i švedski kemičar Karl Wilhelm Scheele (1742.—1786.). On ga je dobio iz salitre, živina oksida i drugih tvari. Svoje radove objavio je tek god. 1777. Scheele je najveći kemičar svoga vremena, odkrio je mnogo novih tvari: klor, manganov oksid, barijev oksid, arsensku, molibdensku, ciansku, benzojevu, oksalnu, mliečnu, limunsku, jabučnu i vinsku kiselinu, arsenovodik, glicerin, akrolein i t. d.

O pokusima J. Priestleya čuo je francuzki kemičar Antoine Laurent Lavoisier (1743.—1794.) i pokazao je, da je Priestleyjev »dobri zrak« jedan od sastavnih dielova zraka, koji se s kovinama spaja kod rđanja. On ga je nazvao »oxygenium« (grč. oksis = kiseo, genan = stvoriti), jer daje s mnogim počelima spojeve, koji s vodom čine tekućine kiselog okusa.

Do toga vremena nije bio protumačen proces gorenja. Davno se već zamišljalo, da u svakoj gorivoj tvari ima neka »vatrena materija«. Njemački liečnik i kemičar Georg Ernst Stahl (1660.—1734.) postavio je predpostavku (hipotezu), da svaka goriva tvar ima u sebi t. zv. flogistona, t. j. neke vanredno fine tvari. Flogiston izlazi iz tiela, koje gori, pa iza njega preostaje pepeo, to je deflogistovana tvar. U to su vrieme zvali kovinske okside »kovinska vapna«. Po Stahlu je u kovinama flogistom spojen s »kovinskim vapnom«, pa kad izađe flogiston, ostaje kovinsko vapno. Stahl je već vidio, da su neke prividno različite pojave, kao na pr. gorenje, rđanje željeza i »kalcinacija« (= oksidacija) kovina, kemijski jednake. Tako je on izradio čitavu teoriju o flogistonu. To je u kemiji prva teorija, kojom se različiti procesi tumače jednim načinom. Pristaše te teorije bili su mnogi znameniti kemičari onoga doba, među njima i Scheele i Priestley.

Ta se teorija nije održala, ali je mnogo pomogla, da se kemija unapriedi. Po Stahlovu tumačenju morao bi proizvod izgaranja biti lakši od prvotne tvari, jer izlazi flogiston. Istina je baš protivno.

Već je Boyle opazio, da kovine dobivaju na težini, kad se pretvaraju u »vapna«. On je opazio i to, da kod toga pretvaranja djeluje i neka sastojina zraka. I veliki ruski učenjak Mihajlo Vasiljević Lomonosov (1711.—1765.) ustanovio je, da se kod gorenja i rđanja kovina povećava težina tvari na račun zraka, ali njegovi radovi ostali su dugo nepoznati.

Te pojave raztumačio je Lavoisier. On je grijao duže vremena određenu količinu žive u zatvorenoj posudi. Živu je metnuo u retortu, koja je imala dugo grlo savinuto u obliku slova s. Kraj grla ulazio je u pneumatsku kadu sa živom, a nad njim je bilo stakleno zvono, koje je zatvaralo određenu količinu zraka iznad žive, koja se grijala. Grijao je 12 dana. Živa se u retorti oksidirala na račun zraka, koji se nalazio pod zvonom i pretvorila na površini svojoj u retorti u crveni prah. Količina zraka smanjila se za jednu petinu. Koliko se zraka potrošilo, za toliko se živa u zvonu podigla. Preostali dio zraka pokazivao je sasvim drugčija svojstva, jer se trieska, koja je tinjala u njemu, ugasila. Taj preostali dio zraka je počelo dušik.

Lavoisier je eksperimentirao ne samo kvalitativno nego i kvantitativno s vagom. On je izmjerio težinu žive, a i ciele sprave prije grijanja i poslije grijanja, pa je vidio, da je težina ciele sprave i poslije grijanja ostala ista. Kad se posuda otvorila, ušao je u nju zrak, pa se težina ciele sprave povećala. Kad se odvagala živa i nastali crveni prah, vidjelo se, da se težina povećala upravo za toliko, koliko je bio težak onaj zrak, koji je ušao u spravu, kad se otvorila. Zagrijavanjem crvenog praha dobio se kisik, i to tolika količina, koliko je bilo potrošeno »zraka«. Tako je Lavoisier protumačio proces gorenja i »kalcinaciju« zraka.

Lavoisier je uveo vagu u kemijska iztraživanja i tim postao osnivač moderne kemije kao egzaktne znanosti. Dotle su bila sva opažanja samo kvalitativne prirode. On je raztumačio i sastav vode. Mlad je postao članom akademije znanosti u Parizu. Za vrieme revolucije giljotiniran je. Glavno djelo mu je: Traité élémentaire de chymie. Paris 1789. (2 svezka).

Vježbe: 1. Što se mora učiniti, da u peći dobro gori? 2. Zašto kovač miehom razpiruje vatru? 3. Zašto se lakše zapali drvena pilovina ili tanka trieska negoli deblji komad drva? 4. Kako se dobije čisti kisik? 5. Zašto se boce s kisikom smiju ostaviti i nepokrivene? 6. Što je rđa? 7. Odakle povećanja težine kod žarenja kovina? 8. Da li će se i olovu povećati težina, kad ga žarimo? Izvedi pokus! 9. Da li je i živin oksid rđa, kad je živa kovina? 10. Da li bi se kovinama povećala težina, kad bi ih žarili bez pristupa zraka. 11. Da li se može kisik, koji kovina na sebe primi, opet dobiti? Koji nam je slučaj poznat? 12. Zašto se bistra vapnena voda zamuti, kad stoji duže vremena u otvorenoj boci na zraku? 13. Koje prirodne kiseline poznaješ? 14. Izpitaj djelovanje octa i limunskog i jabučnog soka na ljubičastu boju nekih biljaka (repe, ljubičice i t. d.).

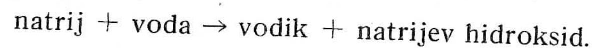
VODIK

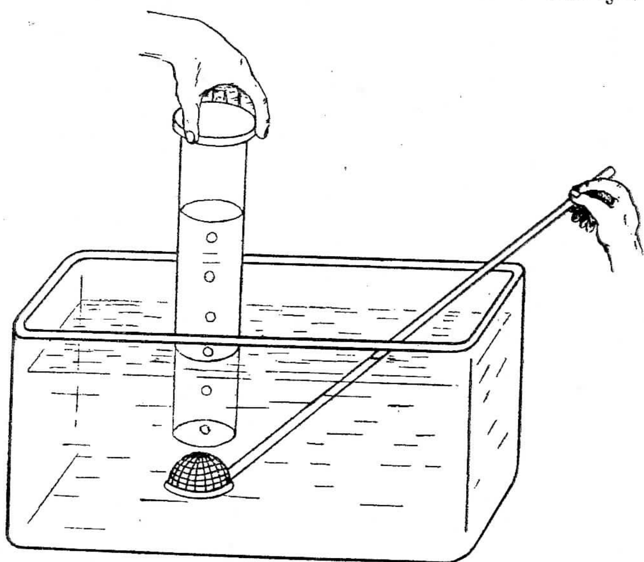
Nalaženje. Elementarnog vodika ima u prirodi vrlo malo u zraku (oko 0,01%), a dolazi ponajviše iz vulkana. Više ga ima u spojevima. Najvažniji mu je spoj voda, a ima ga i u svim kiselinama i lužinama. Ima ga u mnogim prirodnim organskim spojevima. Englezki kemičar Henry Cavendish (1731.—1810.) proučio je god. 1766. dobro njegova svojstva, a Lavoisier je god. 1783. pokazao, da je vodik sastavni dio vode.

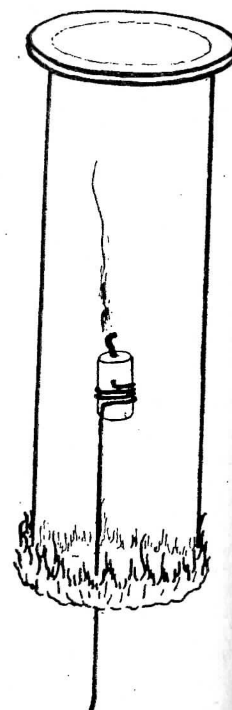
Dobivanje. Vidjeli smo već, da se iz vode može vodik dobiti elektrolizom. Taj se način upotrebljava i za dobivanje naveliko. Iz vode se može vodik dobiti i tako, da se djeluje na nju elementarnim natrijem ili kalijem.

P. 25. Komadić natrija metnemo pod bakrenu mrežicu, koja je pričvršćena na držak, i držimo ga pod valjkom napunjenim vodom u pneumatskoj kadi (sl. 22.). Razvija se plin, kojim se postupno puni valjak.

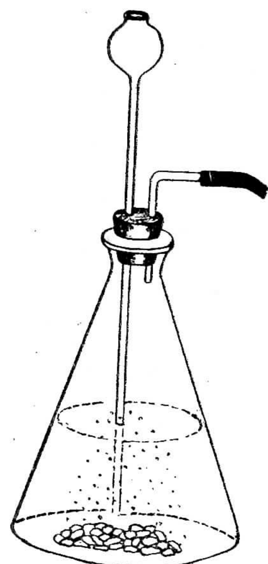
Natrij iztiskuje iz vode jedan dio vodika, a s drugim dielom vodika i kisika spaja se u spoj, koji ostaje otopljen u vodi. Ako metnemo u tu vodu crveni lakmus, on pomodri. To je nastala natrijeva lužina (baza, hidroksid):


natrij + voda → vodik + natrijev hidroksid.


Sl. 22. *Dobivanje vodika iz vode pomoću natrija*


Sl. 23. *Vodik gori, ali ne podržava gorenje*

P. 26. Ako se valjak ne napuni vodikom odmah od prvoga komada natrija, onda se više puta metne komad po komad natrija i djeluje s njim na vodu, dok se valjak ne napuni. Zatim se izvadi valjak i drži neprestano s otvorom prema dolje. Ako se u valjak unese zapaljena svieća, vodik se od plamena zapali na otvoru valjka i gori, a svieća se ugasi, čim je dublje metnemo u valjak (sl. 23.).


Sl. 24. *Jednostavna sprava za razvijanje plinova*

P. 27. Vodik se za pokuse najlakše dobiva iz razrieđene sumporne kiseline pomoću cinka. Sumporna kiselina je spoj vodika, sumpora i kisika. Uzmemo staklenu bocu, metnemo na dno nešto zrnatog cinka i začepimo je čepom, koji ima dvie rupe. Kroz jednu provučemo do dna staklenu ciev, koja ima gore lievak, a kroz drugu metnemo odvodnu ciev (sl. 24.). Kroz lievak nalijemo razrieđenu (1 : 5) sumpornu kiselinu. Odmah se razvija plin, pa se u tekućini dižu mjehurići. Plin se može odvodnom ciev voditi u pneumatsku kadu i njime puniti kušalice ili valjci.

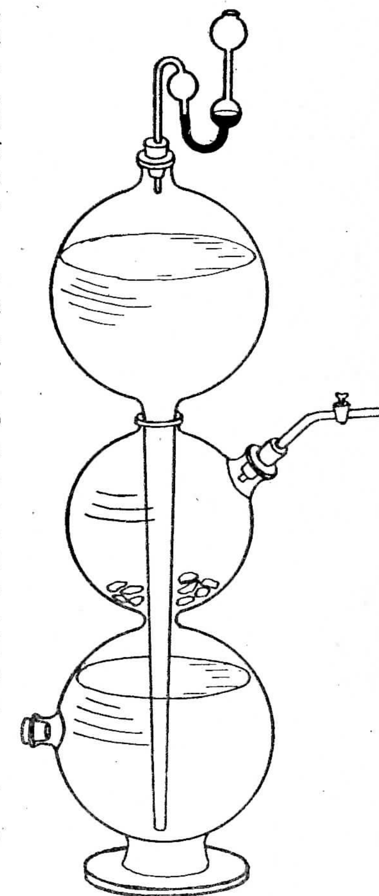
Cink iztisne vodik iz kiseline i stupi na njegovo mjesto, pa se dobije spoj:


cink + sumporna kiselina → vodik + cinkov sulfat

Kippova sprava. Osim ovakve sprave upotrebljava se za razvijanje vodika i drugih plinova Kippova sprava. Sastoji se iz tri kuglasta diela (sl. 25.). Srednja i donja kugla su iz jednoga komada, a gornja zatvarajući srednju, seže svojom cievi do dna sprave.

P. 28. U srednji dio metne se cink, a kroz gornji dio se ulieva kiselina, koja napuni najprije donji dio i dođe u srednji. Kroz pipac na srednjem dielu izlazi plin, a kad se taj pipac zatvori, onda plin, koji se razvija, potisne kiselinu iz srednjeg diela u donji, a odatle u gornji. Sad više nije kiselina u dodiru s cinkom, pa prestane razvijanje plina.

P. 29. Iz sprave za razvijanje plinova možemo vodik hvatati u kušalice ili staklene valjke u pneumatskoj kadi. Kako u spravi ima zraka, to vodik izpočetka nije čist, nego pomiešan sa zrakom. Napunimo kušalicu plinom, što izpočetka izlazi, i začepimo je pod vodom palcem (sl. 26.). Ako je približimo s otvorom okrenutim plamenu i odmaknemo palac od otvora, to će prasnuti (sl. 27.). Vodik pomiešan sa zrakom eksplodira, kad se zapali. Što se dulje razvija vodik, to će prasak biti sve slabiji, jer ima sve manje zraka. Tako treba kod pokusa svaki put izkušati, da li je vodik čist ili nije, da se ne bi desila kakva nezgoda ili nesreća zbog eksplozije.


Sl. 25. *Kippova sprava*

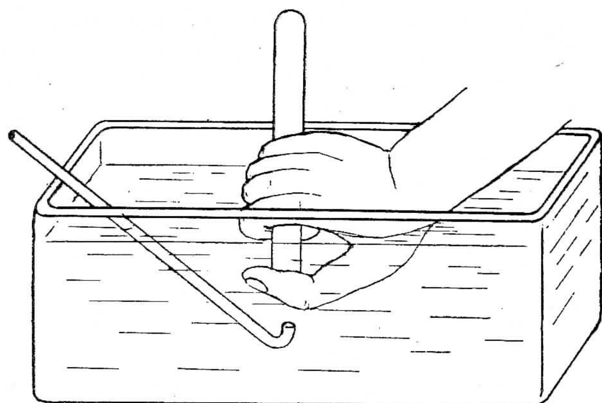
Svojstva vodika. *P. 30.* Na jedan krak vage objesimo preokrenutu čašu i izvažemo je, pa kad bude uravnotežena, dovedemo u tu čašu odozdol dovodnom cievi vodik. Taj krak vage se digne i to je znak, da je vodik lakši od zraka (sl. 28.).

P. 31. Bocu, u kojoj razvijamo vodik, začepimo gumenim čepom, koji dobro pristaje uz grlo boce i kroz koji je provučena staklena cjevčica. U tu staklenu cjevčicu utaljena je na kraju mala platinska cjevčica. U staklenu cjevčicu metnemo malo čelične vune. Pustimo, da se duže vremena vodik razvija, i onda ga zapalimo na vrhu platinske cjevčice. Vodik gori malim, slabo svietlim, ali vrlo vrućim plamenom. Ako iznad plamena metnemo staklenu čašu, to će se čaša iznutra orositi sitnim

kapljicama vode, koje mogu curiti kad postanu veće (sl. 29.). Vodik se s kisikom spaja u vodu:



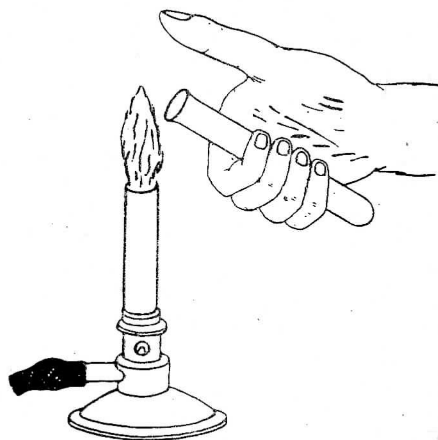
vodik + kisik → voda



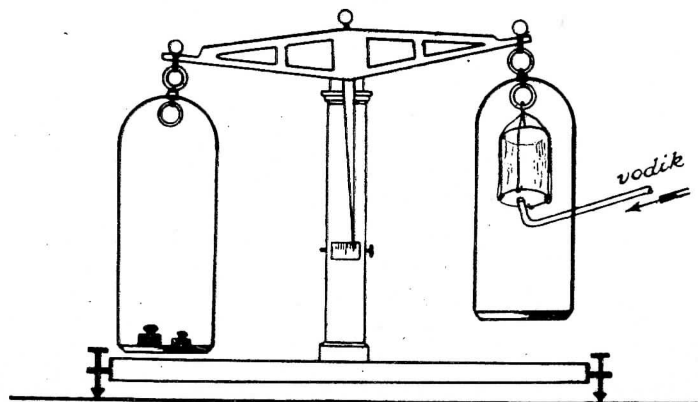
Sl. 26. *Hvatanje vodika u kušalicu*

Platinska cjevčica je metnuta zato, jer je plamen vodikov vrlo vruć, te se staklo tali, a platina se veoma težko tali, pa može plamen dugo gorjeti, a platina se ne će promieniti. Ona čelična vuna služi kao zaštitna mrežica, da plamen ne ode dolje u cjevčicu (kao kod Davyjeve svjetiljke, vidi poglavlje o plamenu!).

Vodik je plin bez boje, okusa i mirisa. On je najlakša tvar; od zraka je 14½ puta lakši pri istoj temperaturi i tlaku. Jedna litra vodika težka je kod 0° C i 760 mm tlaka 0,089870 g. Kisik je od vodika 16 puta teži. Vodik se dade pretvoriti u tekućinu (vrelište je —252,8° C) i u krutu tvar (talište je —257,3° C). Vidjeli smo, da zapaljen gori slabo svietlim, ali vrućim plamenom. Gorenjem vodika nastaje voda, jer se vodik spaja s kisikom u vodu. Upaljene tvari se u njem ugase, jer ne podržava gorenje.



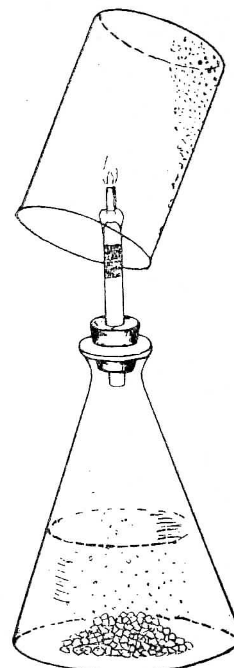
Sl. 27. *Kušanje, da li je vodik čist*



Sl. 28. *Vodik je lakši od zraka*

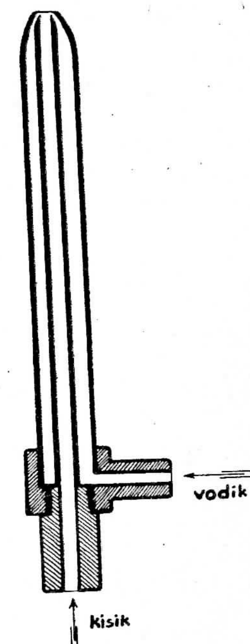
Upotreba vodika. Zato, što je vrlo lagan, upotrebljava se vodik za punjenje balona, ali je opasan zbog svoje zapaljivosti. Vodik se upotrebljava i za postizavanje visokih temperatura i u novije vrieme, da se iz tekućih ulja dobiju krute

masti i benzin iz ugljena i iz težkih naftinih ulja. U trgovinu dolazi kao i kisik sabijen u čeličnim bocama.



Sl. 29. *Gorenjem vodika nastaje voda*

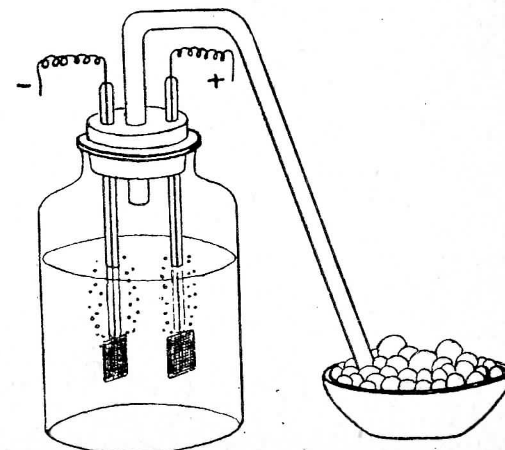
Da se dobije visoka temperatura, pali se vodik u naročitom plameniku, t. zv. Daniellovu plameniku (sl. 30.). Kroz širu vanjsku ciev se vodi vodik i na kraju zapali, a onda se kroz užu nutarnju ciev pušta kisik, koji duše u plamen. Tako s oba plina miešaju tek kod otvora, pa ne može doći do eksplozije. S takvim plamenikom se zavaruju kovine (autogeno zavarivanje) i tale kovine.



Sl. 30. *Daniellov plamenik*

Praskavac. Najjači prasak bude, kad vodik i kisik uzmemo u onom omjeru, u kojem se nalaze u vodi, t. j. kad na dva obujma vodika uzmemo 1 obujam kisika. Takva smjesa se zove praskavac ili praskavi plin. Prasak nastaje zato, jer je upaljivi vodik svagdje već s kisikom pomiešan, pa se plamen trenutno razširi po čitavoj smjesi.

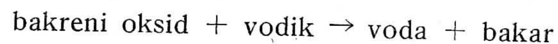
P. 32. Da dobijemo praskavac, najzgodnije je napraviti opet elektrolizu zakiseljene vode, ali tako, da ne odvajamo vodik od kisika u posebnoj cievi. Zato uzmemo običnu bočicu, začepimo čepom, kroz koji prolaze dvie platinske žice s pločicama na kraju i jedna odvodna ciev (sl. 31.). Kad pustimo struju, razvija se praskavac. Odvodnu ciev metnemo u porculansku zdjelicu ili čašu, u kojoj ima sapunice, pa će se praviti mjehurići. U svakom mjehuriću ima praskavca. Kad se načini dosta mjehurića, izvadimo odvodnu ciev, spravu sklonimo dalje i razstavimo je, a mjehurićima primaknemo zapaljeno drvce. Praskavac se zapali uz priličnu eksploziju.



Sl. 31. *Dobivanje praskavca elektrolizom vode*

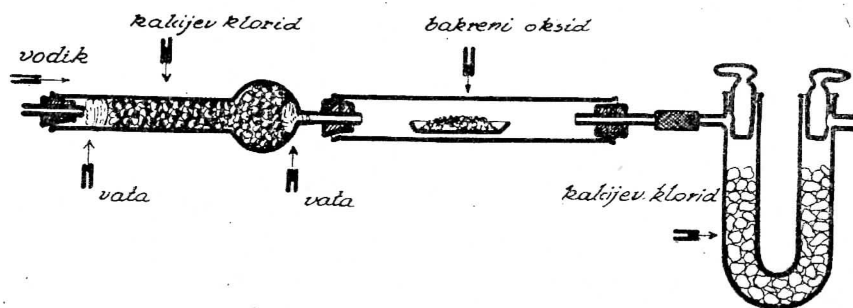
Redukcija. *P. 33.* Razvijamo vodik i vodimo ga naj-

prije kroz sloj zrnatog kalcijeva klorida, da se osuši. Kalcijev klorid upija vlagu i vodu. Odatle ga vodimo kroz staklenu ciev, u koju smo metnuli dva grama crnog bakrenog oksida. Taj oksid grijemo odozdol. Iza te cievi metnemo staklenu ciev u obliku slova U, u kojoj se nalazi opet zrnati kalcijev klorid. Tu ciev prije odvažemo. Bakreni oksid se užari najprije na onom kraju, odakle dolazi vodik, a onda dalje. Pri tom se razvijaju vodene pare (sl. 32.). Crna boja bakrenog oksida prelazi u crvenu boju bakra. Vodik oduzima bakrenom oksidu kisik i spaja se s njim u vodu:



bakreni oksid + vodik → voda + bakar

Takvo oduzimanje kisika zove se redukcija. Vodik je reduktivno sredstvo. On je reducirao bakreni oksid, a sam se pri tom oksidirao. Kad proces prestane, pustimo, da se ciela naprava ohladi, i onda izvažemo bakar i cjevčicu s kalcijevim kloridom, koji je upio nastalu vodu. Nađemo, da bakra ima 1,6 g, a vode 0,45 g. Budući da smo bakrenog oksida uzeli 2 g, to u njemu ima 1,6 g bakra, a kisika 0,4 g. Taj kisik



Sl. 32. *Redukcija bakrenog oksida*

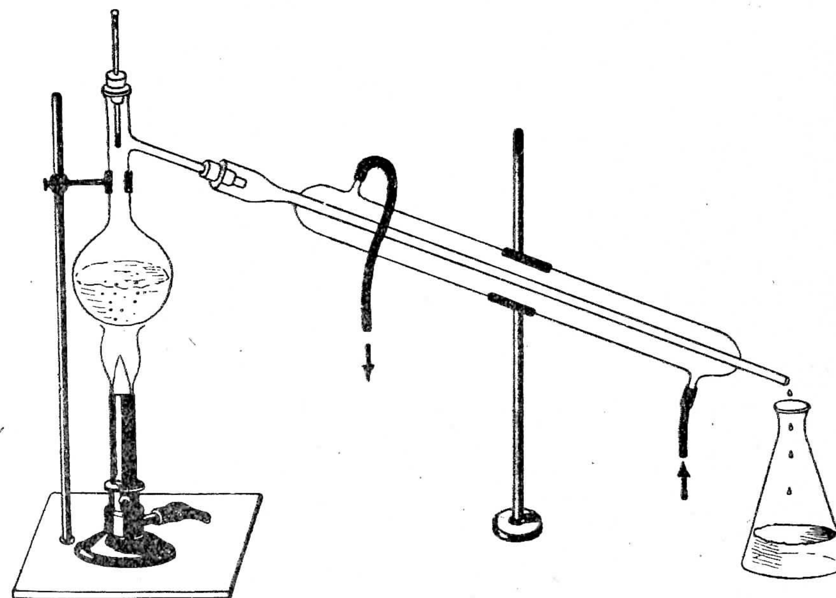
prešao je u vodu, koje ima 0,45 g. Dakle u toj vodi ima 0,4 g kisika i 0,05 g vodika. Daljnjim računanjem možemo odrediti postotni sastav bakrenog oksida i vode. U bakrenom oksidu ima 80% bakra i 20% kisika, a u vodi ima 88,88% kisika i 11,11% vodika. Ili možemo to i ovako prikazati: bakar i kisik spajaju se u bakreni oksid u omjeru 80 : 20 (ili 4 : 1 ili 32 : 8 ili 64 : 16 i t. d.), a vodik i kisik spajaju se u vodu u omjeru 11,11 : 88,88 (ili 1 : 8 ili 2 : 16 i t. d.).

Voda. Voda pokriva oko tri četvrtine zemaljske površine. Ima je u sva tri agregatna stanja. U mnogim rudama nalazi se kao ledčana voda. U organizmima se nalaze velike količine vode, u nekim biljkama preko 90%. V o d a   n e p r e s t a n o   k r u ž i   u   p r i r o d i. Zato prirodna voda nije nikada kemijski čista. Najčistija je kišnica. I u njoj se otapaju različiti plinovi iz zraka (ugljični dioksid), pa onda ta voda kemijski djeluje na krutu zemljinu koru. Voda djeluje na tu koru i mehanički. Tako nastaje oraća zemlja. Biljke primaju iz zemlje svojim korienjem soli, koje su otopljene, i ujedno vodu. Voda je prieko potrebna za održanje života, bez vode ne može živjeti nijedna biljka ni životinja.

Vodu, u kojoj ima mnogo otopljenih tvari, zovemo tvrdom, a onu, u kojoj ima malo otopljenih tvari, zovemo mekom vodom. Tvrda voda je dobra za piće, a meka za pranje, kuhanje i za veleobrtnu upotrebu.

Rudne vode su one, u kojima ima najviše otopljenih tvari, a među njima takvih, koje daju poseban okus. Mnoge imaju ljekovita svojstva. Neke imaju višu temperaturu od obične vode. U morskoj vodi ima 3,5% krutih tvari, a od toga 2,7% obične soli.

P. 34. Kemijski čistu vodu dobivamo destilacijom. Običnu (bunarsku, zdenčanu, vodovodnu) vodu ugrijemo do vrenja u staklenoj bočici i nastale vodene pare vodimo kroz hladilo (sl. 33.). Hladilo je sastavljeno od dvie cievi: unutrašnje uzke, kroz koju prolazi vodena para, i vanjske šire, kroz koju teče hladna voda obrnutim smjerom, nego što idu vodene pare. Pare se ohlade, zgusnu i kaplju kao destilirana voda u posudu, koju podmetnemo (u predložku). Destilirana voda je čista, jer sve one otopljene krute tvari ostaju u bočici. Mnogo se destilirane vode upotrebljava u kemijskim laboratorijima i u ljekarnama (apotekama), pa se tu destilira na većim spravama (sl. 34.).



Sl. 33. *Destilacija vode*

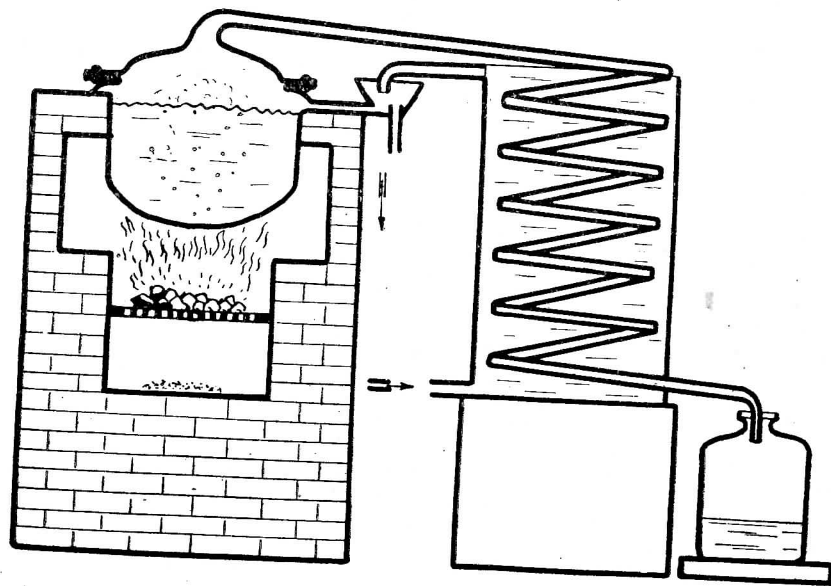
Čista voda nema mirisa, ni okusa. U tanjim slojevima je bezbojna, u debljim je modre boje. Uz normalni tlak (760 mm) vrije kod 100° C, a ledi se kod 0° C. Da se 1 kg vode pretvori kod 100° C u paru, treba 536 kalorija. 1 ccm vode daje 1700 ccm vodenih para. Voda ima najveću gustoću kod 4° C. 1 ccm vode kod 4° C težak je 1 g, i to je jedinica gustoće. Ohlađivanjem izpod 4° C voda se postupno razteže. Kad se temperatura vode snizi od 4° C do 0° C, poveća joj se obujam za $\frac{1}{11}$. Zato je led lakši od vode i zato se vode zaleđuju na površini. To je vrlo važno po život u vodi. Zbog raztezanja vode kod smrzavanja pucaju zimi i najtvrđe stiene, u kojima ima vode. Sva se svojstva vode zbog svoje velike važnosti neprestano iztražuju.

Voda je spoj vodika i kisika. Vidjeli smo, da su u vodi vodik i kisik spojeni u uteznom omjeru 1 : 8, na 1 dio vodika dolazi 8 dielova kisika. Isto smo tako vidjeli kod elektrolize, da se u određenom dielu vode

vodik i kisik po obujmu (kao plinovi) nalaze u omjeru 2 : 1, dakle na 2 obujmovna diela vodika dolazi 1 obujmovni dio kisika. Iz toga sliedi, da je jednaki obujam kisika 16 puta teži od jednakog obujma vodika.

Cavendish je god. 1780. ustanovio prvi, da voda nastaje gorenjem vodika. Lavoisier je god. 1783. ustanovio utezni omjer njenih sastavnih dielova, a 1805. god. ustanovili su obujmovni omjer njenih sastavnih dielova francuzki fizičar i kemičar Louis Joseph Gay-Lussac (1778.—1850.) i njemački prirodoslovac Aleksander Humboldt (1769.—1859.).

Vodikov peroksid. Vodik i kisik čine još jedan spoj, a to je vodikov peroksid. Dobiva se djelovanjem sumporne kiseline na barijev peroksid. To je gusta bezbojna tekućina spec. tež. 1,4633.



Sl. 34. *Veći aparat za destilaciju vode*

U trgovinu dolazi u 30%-noj vodenoj raztopini pod imenom »perhydrol«. Lako se razpada na vodu i slobodan kisik, koji djeluje vrlo oksidaciono.

P. 35. U kušalicu metnemo malo vodikova peroksida i dodamo malo piroluzita. Razvija se kisik.

P. 36. Uzmemo modru otopinu indiga, dodamo joj malo zelene galice i vodikova peroksida. Odbojadiše se.

Upotrebljava se kao 3%-na vodena otopina za dezinfekciju rana, skidanje zavoja s rana, za izbjeljivanje kose, perja, slonove kosti i t. d. Kad jaka otopina kapne na kožu, pravi biele pjege. 0,1%-na otopina služi za izpiranje usta i grgljanje.

Analizom je ustanovljeno, da su u vodikovu peroksidu vodik i kisik vezani u uteznim količinama, koje se odnose kao 1 : 16.

Vježbe: 1. Zašto se posude s vodikom drže tako, da otvor bude okrenut dolje? 2. Što nastaje izgaranjem vodika? 3. Smijemo li na Kippovoj spravi zapaliti vodik na odvodnom pipcu? Zašto ne? 4. Što je voda, počelo ili spoj? 5. Kako se voda razstavlja u počela? 6. Zašto zimi puca drveće? 7. Koje rudne vode poznaš? 8. Koja vrela ljekovite vode poznaš? 9. Koje toplice poznaš? 10. Kako se peče rakija?

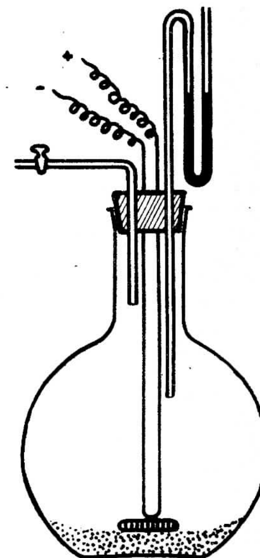
OSNOVNI KEMIJSKI ZAKONI

Zakon o održanju tvari. Lavoisier je kod svojih mnogobrojnih pokusa ustanovio mjerenjem i vaganjem, da je zbroj težina svih tvari, koje ulaze u kemijski proces, jednak zbroju težina onih tvari, koje nastaju poslije toga procesa, dakle, da se kod kemijskih procesa ne povećava i ne umanjuje ukupna težina onih tvari, koje ulaze u proces. Tu zakonitost nazvao je Lavoisier zakonom o uzčuvanju težine ili zakonom o uzčuvanju količine tvari.

Poslije je taj zakon nazvan zakonom o održanju tvari (mase) i obično se izriče na ovaj način: Kod kemijskih procesa ostaje količina tvari nepromienjena.

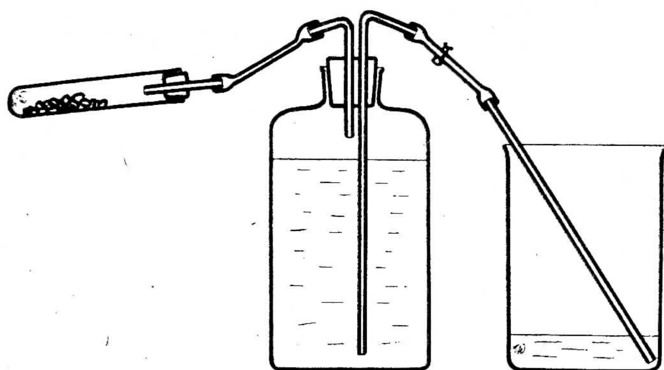
Da se i sami uvjerimo o tome, kako se kod kemijskih procesa ne mienja težina, načinimo nekoliko pokusa.

P. 39. Uzmemo komad bieloga fosfora, osušimo ga i metnemo na sloj pieska ili azbesta u staklenu bocu od 500 ccm s malo širim grlom. Bocu dobro začepimo čepom, kroz koji ide jedna ciev s pipcem, manometar i tanka željezna žica, koja se unutra dotiče fosfora, a izvana su joj dva njena kraja provučena kroz čep (sl. 35.). Bocu metnemo na vagu i izvažemo. Krajeve žice spojimo s električnom baterijom, pa će se žica ugrijati, a kako se žica dotiče fosfora, to će se i fosfor ugrijati, zapaliti i izgorjeti. Odvažemo li ponovno bocu, vidimo, da nema nikakve promjene u težini. Fosfor u boci može se zapaliti i tako, da se boca malo ugrije odozdol na onom mjestu, gdje na piesku leži fosfor, ili se izvana pomoću povećala, ako ima sunca, zapali fosfor u boci. Manometar poslije izgaranja fosfora pokazuje, da je u boci manji tlak, jer je od zraka u boci nestao jedan dio, to je onaj kisik, što se spojio s fosforom. Ako se sada otvori pipac na cievi, to se čuje kako ulazi zrak u bocu. Manometar se izravna, ali sad boca pretegne na vagi, postala je time teža.



Sl. 35.
Sprava za pokazivanje Lavoisierova zakona gorenjem fosfora

P. 38. Odvažemo točno 2 g živina oksida, metnemo ga u težko taljivu kušalicu, začepimo je čepom, kroz koji prolazi ciev. Kaučukovom cievi spojimo tu ciev s kraćom cievi, koja ide kroz čep, kojim je začepljena boca puna vode. Kroz taj čep ide i druga ciev, koja seže do dna boce s vodom. Ta druga ciev spojena je kaučukovom cievi s odvodnom staklenom cievi, koju metnemo u jednu čašu. Ta kaučukova ciev dade se zatvoriti zažimačem. Na kraću ciev boce s vodom mora se puhnuti tako, da se vodom napuni dulja ciev, kaučukova ciev (sa zažimačem) i odvodna ciev, pa se onda zažimačem zatvori kaučukova ciev (sl. 36.). Grijemo živin oksid i otvorimo zažimač. Boca s vodom puni se kisikom, a voda iz nje prelazi u čašu. Kad se tako udesi aparatura, može se sve izmjeriti i vagati. Vaganjem se nađe, da se 2 g živina oksida sastoje iz (okruglo uzevši) 1,85 g ili 92,6% žive i 0,15 g ili 7,4% kisika.



Sl. 36. *Kvantitativna analiza živina oksida*

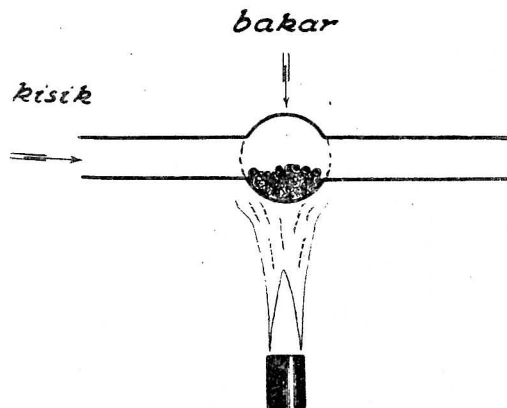
Ako uzmemo 4 g živina oksida, dobijemo 3,70 g žive i 0,30 g kisika ili opet 92,6% žive i 7,4% kisika. Koliku bilo količinu živina oksida uzmemo, uviek ostaje postotni sastav jednak.

Ta dva pokusa možemo ponoviti mnogo puta i na različitim mjestima na zemlji, posljedak je uviek jednak.

Zakon stalnih uteznih omjera. Iz pokusa: razstavljanja živina oksida redukcije bakrenog oksida i mnogih drugih ustanovilo se, da se počela spajaju međusobno u spojeve u određenim uteznim omjerima. Taj je zakon izrekao god. 1801. francuzki kemičar Joseph Louis Proust (1754. do 1826.). Proust je bio profesor na različitim sveučilištima u Španiji. Prvi je na temelju vlastitih pokusa rekao, da je pojam kemijskog spoja nerazdruživ od stalnog njegova sastava.

P. 39. U staklenu ciev od težko taljiva stakla s kuglom u sredini metnemo 5 g bakrenog praška i grijemo ga. Kroz ciev preko bakra puštamo kisik (sl. 37.). Bakar se s kisikom spaja u spoj crne boje, u bakreni oksid. Odvažemo li nastali spoj, vidimo, da je težak 6,27 g. Uzmemo li drugi put 10 g bakra, dobijemo 12,54 g bakrenog oksida. Omjer 5 : 1,27 jednak je omjeru 10 : 2,54. Bakar se spojio u oba slučaja s kisikom u jednom te istom omjeru.

Tako se mjerenjima nađe, da uviek na 1 g bakra dolazi 0,25 g kisika u bakrenom oksidu, da u vodi na svaki 1 g vodika dolazi 8 g kisika, da u živinu oksidu na svaki 1 g žive dolazi 0,08 g kisika, da u željeznom sulfidu na svaki 1 g željeza dolazi 0,574 g sumpora.



Sl. 37. *Oksidacija bakrenog oksida*

Osobito pregledni postanu ti omjeri, kad uzmemo one utezne količine počela, koje se spajaju s jednim uteznim dielom vodika (ili s osam uteznih dielova kisika, jer se vodik ne spaja sa svim počelima. Te brojeve nazivamo spojnim ili ekvivalentnim težinama. U tablici su navedene spojne težine nekih počela. Brojevi su zaokruženi.

Utezni dielovi	počela	spajaju se s uteznih dielova	počela
1	vodika	8	kisika
1	„	35,5	klora
1	„	16	sumpora
8	kisika	100	žive
8	„	28	željeza
8	„	32	bakra
100	žive	35,5	klora
100	„	16	sumpora
28	željeza	35,5	klora
28	„	16	sumpora
32	bakra	16	sumpora
32	„	35,5	klora

Zakon višekratnih omjera. Osim crnoga bakrenog oksida ima još jedan bakreni oksid, a taj je crven. Treba i njemu odrediti kvantitativni sastav.

P. 40. Napravimo jednak pokus, kao što smo ga napravili reducirajući crni bakreni oksid, samo uzmemo crveni bakreni oksid. Saznajemo da na 20 uteznih dielova kisika u tom spoju ima 160 uteznih dielova bakra, dakle točno dvaput toliko bakra koliko u crnom bakrenom oksidu.

Ako uzmemo ekvivalentne težine, onda možemo ovako pregledno pisati:

U crnom bakrenom oksidu na 8 ut. d. kisika 32 ut. d. bakra
u crvenom „ „ „ 8 „ „ „ 64 „ „ „ (2 · 32)

Ugljik s kisikom čini dva spoja: ugljični oksid (monoksid) i ugljični dioksid. U njima se ugljik s kisikom spaja u ovim omjerima:

U ugljičnom monoksidu na 8 ut. d. kisika 6 ut. d. ugljika
u „ „ „ „ „ „ „ 12 „ „ „ (2 · 6)

Bakar čini sa sumporom dva spoja; u njima je ovakav odnos težina:

U kuprisulfidu na 16 ut. d. sumpora 32 ut. d. bakra
u kuprosulfidu „ 16 „ „ „ 64 „ „ „ (2 · 32)

Dušik se s kisikom spaja u pet različitih spojeva u ovim omjerima:

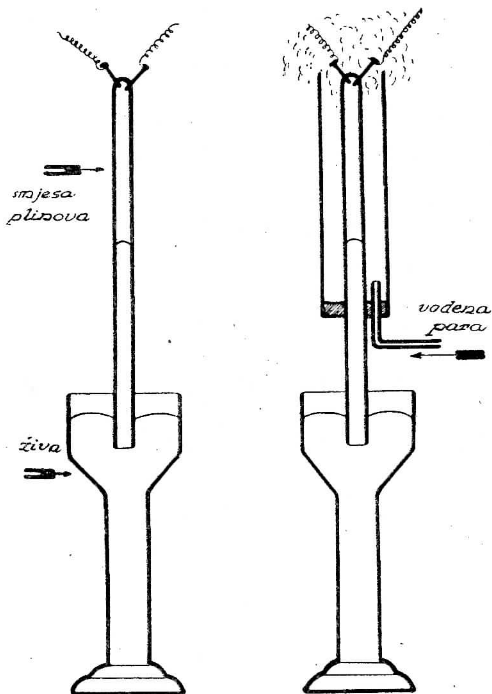
14 dielova dušika s 8 dielova kisika (1 · 8)
14 „ „ „ 16 „ „ (2 · 8)
14 „ „ „ 24 „ „ (3 · 8)
14 „ „ „ 32 „ „ (4 · 8)
14 „ „ „ 40 „ „ (5 · 8)

Tako je iztraženo vrlo mnogo spojeva, pa se našlo, da se počela ne spajaju samo po ekvivalentnim težinama, nego i po njihovim cjelobrojnim višekratnicima. To je zakon o višekratnim omjerima, koji je

izrekao englezki kemičar i fizičar John Dalton (1766.—1844.). Možemo ga ovako izreći:

Ako dva počela čine međusobno više spojeva, onda su utezne količine jednog počela, koje se spajaju s jednom te istom uteznom količinom drugog počela, uviek 2put, 3put i t. d. veće (ne 1½ puta ili 1,3 puta!); one stoje međusobno u odnosu malih cielih brojeva.

Zakon obujmovnih omjera. *P. 41.* Za neke pokuse s plinovima služimo se eudiometrom. To je ciev debelih stiena, s jedne strane zataljena i pri tom kraju ima utaljene dvie platinske žice. Izvana ima crtice, koje označuju obujam (kalibrirana ciev). Napunimo tu ciev živom, pa je iznad jedne posude sa živom napunimo smjesom vodika i kisika i pustimo, da skoči električna iskra kroz smjesu (sl. 38.).



Sl. 38. *Spajanje vodika i kisika u eudiometru*

Jedan dio plina nestane, jer se spoji u vodu, a ta ima mali obujam prema plinovima, iz kojih je postala. Preostane ili vodik ili kisik, prema tome koliko smo kojega uzeli. Samo kad uzmemo dva diela vodika i jedan dio kisika, nestane sasvim plina i u cievi ima samo žive i mala kapljica vode.

Eudiometar napunimo smjesom vodika i kisika u umjeru 2 : 1. Oko eudiometra metnemo širu ciev, kroz koju vodimo vodenu paru. Kad obujam postane stalan, a to znači, da je eudiometar primio temperaturu vodenih para, označimo na vanjskoj cievi visinu žive i izmjerimo stupac žive u cievi. Pustimo iskru kroz smjesu. Eudiometar uronimo toliko u posudu sa živom, da stupac žive bude jednak kao i prije. Sada je tlak u eudiometru jednak kao i prije. Vidimo, da obujam vodene pare u eudiometru iznosi dvie trećine obujma čitave smjese. Dva obujma vodika spajaju se s jednim obujmom kisika u 2 obujma vodene pare.

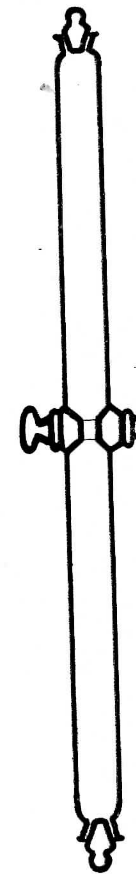
P. 42. Uzme se ciev od stakla, koja je u sredini razdieljena pipcem na dva diela, koji imaju jednake obujmove. Na oba kraja su također pipci (sl. 39.). Gornji dio napuni se suhim klorom, a donji suhim vodikom. Tada se otvori srednji pipac. Kod običnog dnevnog svietla spoji se polako klor i vodik u klorovodik. Na sunčanom svietlu ide sinteza brže.

(Takva sinteza se zove fotosinteza). Ciev se zavuče jednim krajem u živu u nekoj posudi i otvori pipac. Nema promjene obujma. Jedan obujam vodika i jedan obujam klora spajaju se u dva obujma klorovodika.

Iz mnogobrojnih pokusa izlazi opet jedna zakonitost, koju je izrekao Gay-Lussac. To je zakon o obujmovnim omjerima:

Plinovita počela spajaju se ne samo u određenim uteznim omjerima nego i u određenim obujmovnim omjerima. Ako je nastali spoj plinovit, on stoji također u određenom obujmovnom odnosu prema počelima.

Ovi se zakoni zovu stehiometrijski zakoni (grč. stoiheia = počela, elementi). Oni su nađeni eksperimentalnim putem.



Sl. 39. *Sprava za sintezu klora i vodika*

Teorija o atomima. Zakonitosti kod spajanja počela izgledaju na prvi pogled neobične. John Dalton odkrio je zakon o spajanju počela po višekratnim omjerima i dao je teoretsko obrazloženje tomu zakonu. Po njemu se kemijsko spajanje vrši između najmanjih čestica pojedinih počela. Te najmanje čestice nazvao je atomima prema grčkim filozofima, koji su taj naziv upotrebljavali (grč. atomos = nedjeljiv).

Prve početke teorije o atomima nalazimo već kod nekih Pitagorovaca, na pr. kod Ekfanta. (Postoji prazan prostor i atomi, koji imaju veličinu, oblik i silu). Po Anaksagori (500.—428. pr. Kr.) sastoji se sviet od mnogobrojnih po kakvoći različitih, nepromjenljivih počela (ili pratvari). Oni se sastoje od neizmjerno malenih čestica. Kod Leukipa (5. stoljeće pr. Kr.) ta je nauka više razvijena, a naročito kod Demokrita (460 .pr. Kr.). Po njemu se sve tvari sastoje iz atoma jedne te iste pratvari. (»Uistinu postoje samo atomi i prazan prostor. Ostalo je pomišljanje.«). Različnost tjelesa dolazi od različnosti u broju, veličini, obliku i poređaju njihovih atoma. Ta nauka sačuvana je i u djelu rimskog pjesnika Tita Lukrecija Kara: De rerum natura.

U 18. stoljeću razvijaju svoje teorije Mihajlo Vasiljević Lomonosov i Hrvat Ruđer Bošković (1711.—1787.). Po Lomonosovu su fizičke i kemijske promjene tvari u vezi s najmanjim česticama (»fizikalnim partikulama«) tvari. Tjelesa jednake vrste imaju jednake partikule. One se nalaze u gibanju i gibanjem se razjašnjuju svojstva tjelesa. Po Boškoviću se tjelesa sastoje od čestica odieljenih praznim prostorom. Te čestice imaju odbojne i privlačne sile. One su bezprostorne i nedjeljive. To su fizičke točke, koje imaju aktivne sile.

Po Daltonu su atomi takve najmanje čestice elemenata (a ne jedne pratvari), koje se dalje ne daju razstaviti na još manje čestice. Zaključivao je dalje ovako: budući da se počela spajaju po stalnim uteznim omjerima, mora, da su ti omjeri već i kod najmanjih čestica; iz toga dalje sliedi, da su atomi svakog pojedinog počela među sobom jednaki, da imaju jednaku veličinu i težinu, a razlikuju se od atoma svih drugih počela. Dakle, atoma ima toliko vrsta, koliko ima počela. Atomi su

nedjeljivi, jer se počela spajaju u cjelobrojnim višekratnicima spojnih težina.

Daltonovom naukom o počelima razjašnjeni su na jednostavan način zakon o održanju tvari, zakon o stalnim uteznim omjerima i zakon o višekratnim omjerima. Budući da se ni jedan atom ne može uništiti ili stvoriti, to se ne može ni povećati ni smanjiti težina onih tvari, koje ulaze u kemijski proces. Kad svaki atom nekog počela ima određenu težinu, onda se počela mogu spajati u spojeve samo u odnosu težina svojih atoma ili u odnosu cjelobrojnih višekratnika tih težina.

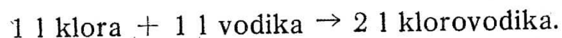
U našem stoljeću je dokazano, da zbilja postoje atomi počela, ali u Daltonovo vrieme to je bila samo predpostavka (hipoteza). Daltonova nauka o atomima na neobičan način je unapriedila kemijsko iztraživanje. Dalton i ostali kemičari u njegovo doba nastojali su, da što točnije odrede utezne količine počela, koje ulaze u spoj, t. j. ekvivalentne ili spojne težine. Iz njih se poslije razvio pojam atomne težine (vidi poglavlje o atomnim težinama i poglavlje o građi atoma!).

Avogadrova hipoteza. Molekule. Iz Gay-Lussacova zakona sliedi, da kod plinova mora postojati neki odnos između obujma plina i težine najmanjih dielova. Taj odnos je razjašnjen Avogadrovom hipotezom:

Jednaki obujmovi svih plinova kod iste temperature i istog tlaka imaju jednak broj najsitnijih čestica.

Talijanski fizičar Amadeo Avogadro (1776.—1856.) postavio je svoju hipotezu god. 1811.

Kod razjašnjavanja spajanja plinovitih počela nastaju neke potežkoće. Uzmimo kao primjer sintezu klorovodika iz klora i vodika. Iz 1 l klora i 1 l vodika nastaju 2 l klorovodika.



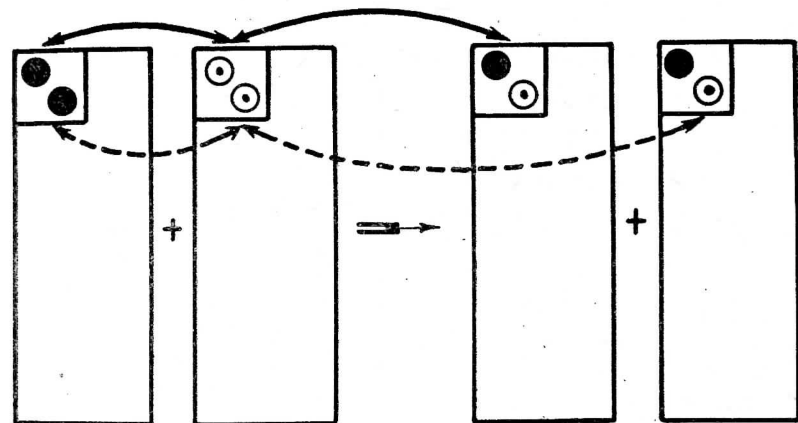
1 l klora + 1 l vodika → 2 l klorovodika.

Po Avogadrovu zakonu ima u svakoj od tih litara jednak broj najsitnijih čestica. Uzmimo, da u svakoj litri ima n čestica, dakle u 1 litri klora n čestica klora, u 1 litri vodika n čestica vodika, a u 2 litre klorovodika ima 2 n čestica klorovodika. Kod spajanja klora i vodika spoje se po 1 čestica klora s po 1 česticom vodika u 1 česticu klorovodika, pa će se 2 čestice klora s 2 čestice vodika spojiti u 2 čestice klorovodika, 3 čestice klora s 3 čestice vodika spojiti u 3 čestice klorovodika i t. d. ili n čestica klora s n čestica vodika u n čestica klorovodika. A stvarno ima u 2 l klorovodika 2 n čestica klorovodika! Nije nikako moglo od n čestica vodika najednoć postati 2 n čestice vodika u klorovodiku.

Da se ukloni ta potežkoća, mora se uzeti, da postoje dvie vrste najmanjih čestica, da se ove najmanje čestice u kloru i vodiku sastoje još svaka od dva atoma, dakle da su atomi udruženi u male čestice, u t. zv. *molekule*. Taj naziv (molekula, lat. deminutiv od moles = težka stvar, težina, teret, masa) dolazi za sitne čestice tvari u šestnaestom stoljeću (Francuz Gassendi, 1592.—1625.).

Sad se dade liepo razjasniti spajanje plinovitih počela. U svakoj litri plina ima jednak broj molekula. Svaka se molekula klora sastoji od 2 atoma klora, a svaka molekula vodika od dva atoma vodika. Kad se spajaju klor i vodik, onda se spajaju atomi iz molekula počela u molekulu spoja. Prvi atom iz jedne molekule klora s prvim atomom iz jedne molekule vodika daje prvu molekulu klorovodika, a drugi atom iz te molekule klora s drugim atomom iz te molekule vodika daje drugu molekulu klorovodika. Dakle iz 1 molekule klora i 1 molekule vodika nastaju zbilja 2 molekule klorovodika, a iz 1 litre klora i 1 litre vodika 2 litre klorovodika. Liepo se to može slikovito prikazati. Na slici označimo atome kružićima, a molekule kvadratićima (sl. 40.).

Sad možemo također raztumačiti, kako iz 2 obujma vodika i 1 obujma kisika (dakle 3 obujma smjese) nastaje 2 obujma vodene pare. Iz 2 molekule vodika i 1 molekule kisika nastaju 2 molekule vodene pare. Svaka molekula vodika sastoji se od dva atoma vodika, a svaka molekula kisika







Sl. 40. *Prikaz spajanja klora i vodika po obujmovnim omjerima*

od dva atoma kisika. Po dva atoma vodika i jedan atom kisika spajaju se u jednu molekulu vodene pare. Molekula vode sastoji se dakle iz tri atoma (sl. 41.).

Molekule počela sastoje se od atoma iste vrste, molekule spojeva od atoma različitih počela. Sila, koja privlači atome i koja ih drži na okupu u molekuli, zove se afinitet.

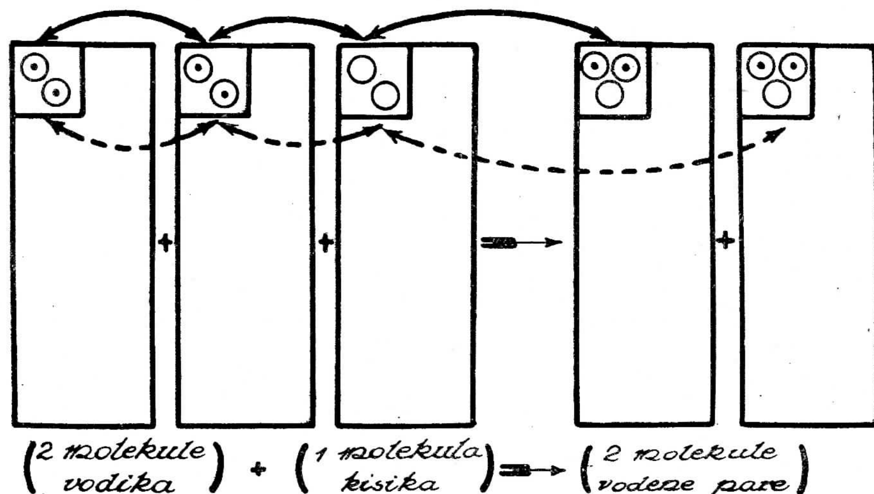
Valencija. U molekuli klorovodika ima jedan atom klora i jedan atom vodika, u molekuli vode jedan atom kisika i dva atoma vodika, u molekuli amoniaka jedan atom dušika i tri atoma vodika, u molekuli željeznog sulfida jedan atom željeza i jedan atom sumpora, u molekuli sumpornog dioksida jedan atom sumpora i dva atoma kisika.

Sposobnost atoma počela, da se mogu spajati s određenim brojem atoma nekog drugog počela, zove se valencija.

Nije poznat spoj, u kojem bi atom vodika vezao dva ili više atoma drugog počela, pa se prema tome uzima, da vodik ima jedinicu sposobnosti za vezanje drugih atoma.

Vodikov atom je jednovalentan. Budući da se jedan atom vodika veže s jednim atomom klora u molekulu klorovodika, to je i klor jednovalentan. Jednovalentni su još na pr. brom, natrij, kalij i t. d. Atom kisika veže dva atoma vodika u molekuli vode, dakle je kisik dvovalentan. Dušik je trovalentan, ugljik četverovalentan i t. d.

Valencija nekih elemenata nije stalna. Sumpor na pr. može biti dvovalentan, četverovalentan i šesterovalentan, dušik trovalentan i peterovalentan i t. d.





Sl. 41. *Prikaz spajanja vodika i kisika po obujmovnim omjerima*

Kemijski znakovi (simboli). Formule. Jednačbe. Počela se po priedlogu švedskog kemičara Jönsa Jakoba Berzeliusa (1779.—1848.) označuju velikim početnim slovima njihovih latinskih ili grčkih imena. Kad više počela ima isto početno slovo, doda se još koje značajno slovo. Vodik ima simbol H od imena hydrogenium, živa Hg od hydrargyrum, kisik O od oxygenium, sumpor S od sulphur i t. d.

To su kemijski znakovi. Oni imaju osim kvalitativnog i kvantitativno značenje. H znači jedan atom vodika, koji ima svoju težinu, 3 H znači tri takva atoma vodika. Broj atoma u molekuli označi se malim brojem desno dolje uz znak. Takav izraz zove se kemijska formula. Molekula vodika: H_2 (čitaj: ha dva). Molekula vode H_2O (čitaj: ha dva o). Pet molekula vode: $5\,H_2O$. Molekula željeznog sulfida: FeS (čitaj: ef e es, a ne fes!). Molekula kalcijeva oksida: CaO (čitaj: ce a o, a ne cao!).

Kemijski procesi prikazuju se kemijskim jednačbama. Mjesto znaka jednakosti obično se meću strjelice, da se bolje vidi smjer, u kojem teče proces.

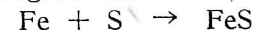
Analiza vode:



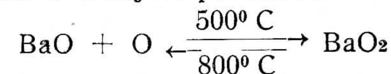
Analiza živina oksida:



Sinteza željeznog sulfida:



Dobivanje kisika iz barijeva peroksida:



Gorenje natrija:



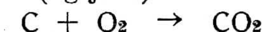
Gorenje sumpora:



Gorenje fosfora:



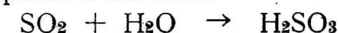
Gorenje ugljika (ugljena):



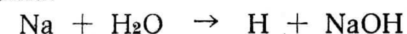
Stvaranje natrijeve baze:



Stvaranje sumporaste kiseline:



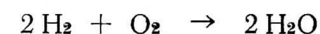
Dobivanje vodika:



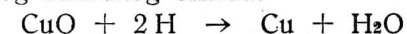
Dobivanje vodika:



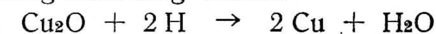
Sinteza vode:



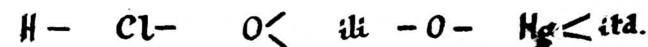
Redukcija crnog bakrenog oksida:

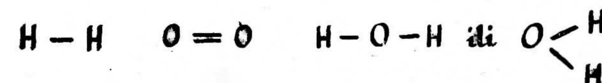


Redukcija crvenog bakrenog oksida:

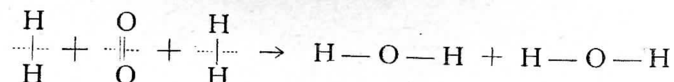


Kod pisanja znakova, formula i jednačba označujemo valenciju crticama. Na pr.:









Ovako napisane formule zovu se strukturne formule. Formule bez označene valencije zovu se empirijske formule.

Bilježka. Razlika između kisika i ozona je u tome, da molekula kisika ima dva atoma kisika, a molekula ozona tri atoma kisika. Prielaz kisika u ozon predočujemo ovako:

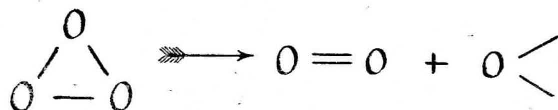


Iz tri molekule kisika nastaju dvie molekule ozona. Molekula ozona lako odpušta jedan atom kisika i prelazi u molekulu kisika:



Taj atom kisika, još nevezan u molekulu, dakle još slobodan, djeluje jako na druge tvari. On se nalazi u t. zv. stanju nastajanja ili nascentnom stanju (»status nascendi«). U tom stanju imaju atomi počela veću sposobnost da se spajaju.

Prije se struktura ozonove molekule tumačila tako, da je svaki atom vezan s drugim samo jednom valencijom i da se zato lako razpada:



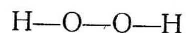
Drži se, da je jedan atom u molekuli ozona četverovalentan:



Vodikov peroksid dobiva se iz barijeva peroksida pomoću sumporne kiseline:



Struktura mu je ovakva:



Lako se razpada na vodu i nascentni kisik:



ATOMNE I MOLEKULARNE TEŽINE

Atomne težine. Nađeno je bilo, da je 1 litra kisika 16 puta teža od 1 litre vodika. Uz isti tlak i temperaturu ima po Avogadrovu zakonu jednak broj molekula u obje litre, pa je 1 molekula kisika 16 puta teža od 1 molekule vodika. Kako se i molekula kisika i molekula vodika sastoje svaka od dva atoma, to je i atom kisika 16 puta teži od atoma vodika.

Da se ti omjerni brojevi jednostavno prikažu, uzeto je iz početka, da atom vodika ima atomnu težinu 1, jer je vodik najlakše počelo. Onda se moglo reći, da su atomne težine brojevi, koji kažu, koliko je puta atom nekoga počela teži od jednog atoma vodika. Zato je atomna težina kisika 16.

Bile su iztražene atomne težine za mnogo počela. Poslije se našlo, da kisik nije baš točno 16 puta teži od vodika, nego malo manje, 15,88 puta. Odnos težina vodika i kisika u vodi nije točno 1 : 8, nego 1 : 7,94 ili 1,0081 : 8. Sad je trebalo mienjati mnogo atomnih težina, jer je većina njih iztražena pomoću kisikovih spojeva. Ipak je zgodnije bilo, da se zato ostavi kisiku atomna težina 16 i onim ostalim počelima njihova nađena atomna težina, a samo vodiku da se poveća atomna težina na 1,008. Danas se kaže, da je atomna težina nekog počela relativna težina atoma nekog počela, kad uzmemo, da je atom kisika težak 16,000. Ili može se reći, da je atomna težina nekog počela broj, koji kaže, koliko puta je njegov atom teži od $\frac{1}{16}$ atoma kisika.

Gramatom nekog počela je toliko grama, kolika mu je atomna težina. Tako je na pr. gramatom vodika 1 g, gramatom kisika 16 g. Ako se težina 1 atoma vodika odnosi prema težini 1 atoma kisika kao 1 : 16, onda mora da u 1 g vodika ima toliko atoma, koliko u 16 g kisika.

Odnos između atomne i ekvivalentne težine vidi se, ako uzporedimo nekoliko brojeva:

Spojevi:	H_2O	CuO	HgO	SO_2
ekvivalentne težine:	1 : 8	32 : 8	100 : 8	8 : 8
atomne težine:	H = 1	Cu = 64	Hg = 200	S = 32
	O = 16	O = 16	O = 16	O = 16

Atomna težina = ekvivalentna težina · valencija.

Molekularna težina. Zbroj atomnih težina svih atoma u jednoj molekuli nekog počela ili spoja daje molekularnu težinu tog počela ili spoja. Tako imamo za vodu: $H_2O : 1 + 1 + 16 = 18$.

Iz Avogadrova zakona sliedi, da težine jednakih obujmova različitih plinova moraju međusobno stajati u istom odnosu kao i težine njihovih molekula. Tako se težina jedne molekule vodika odnosi prema težini jedne molekule kisika isto tako kao težina jedne litre vodika prema težini jedne litre kisika (ili 2 l vodika : 2 l kisika ili 3 l vodika : 3 l kisika i t. d.).

Zato se mogu molekularne težine plinovitih tvari odrediti neovisno o poznavanju njihova sastava samim fizičkim metodama iz specifične težine. Na pr. 1 litra kisika (kod 0° C i 760 mm tlaka) teži 1,429 g, a 1 litra klora 3,168 g. Molekularna težina kisika je 32, a klorovu ne znamo. Vriedi odnos:

Molekularna težina klora : molekularna težina kisika = težina 1 litre klora : težina 1 litre kisika.

$$x : 32 = 3,168 : 1,429$$

$$x = \frac{32 \cdot 3,168}{1,429} = 71$$

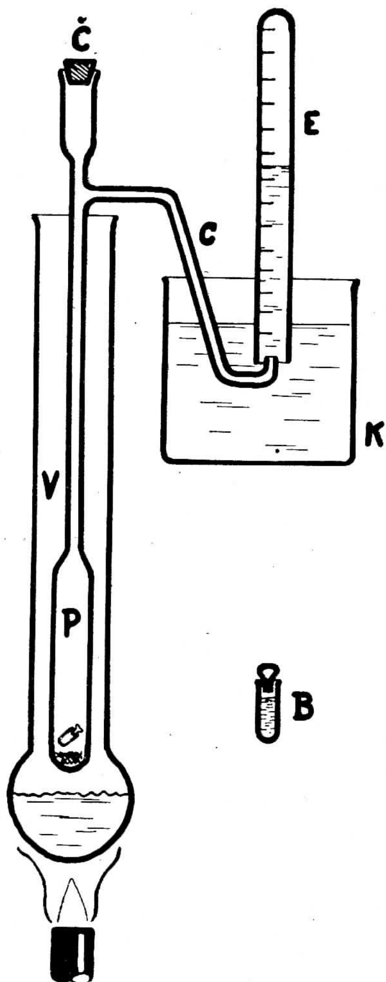
Molekularna težina klora je dakle 71.

Obično se izražavaju specifične težine plinova s obzirom na specifičnu težinu vodika, pa vriedi odnos:

Molekularna težina nekog plina : mol. tež. vodika = spec. tež. plina : : spec. tež. vodika

$$M : 2 = \text{spec. težina plina} : \text{spec. težina vodika}$$

$$M = \frac{2 \cdot \text{spec. težina plina}}{\text{spec. tež. vodika}}$$



Sl. 42. *Aparat za određivanje molekularne težine*

Mol. Grammolekula ili mol (grammol) nekog počela ili spoja je toliko grama, kolika mu je molekularna težina. Tako je mol kisika 32 g, mol klora 71 g. Kod plinova možemo izračunati i obujam jednog mola. Ako 1 litra kisika teži 1,429 g, onda će se obujam 32 g kisika naći tako, da se 32 podieli sa 1,429, pa se dobije 22,4 l. Za klor nađemo 71 : 3,168 = 22,4 l. Mol bilo kojeg plina ima obujam od 22,4 l (uz 0° C i 760 mm tlaka t. j. uz »normalne uvjete«). U 1 grammolu ima toliko molekula, koliko i u 1 gramatomu atoma, pa prema tome jednak broj grammola različitih tvari ima jednak broj molekula.

Određivanje molekularne težine. Za određivanje molekularne težine tvari, koje kod obične temperature nisu plinovite, ali koje se kod povišene temperature pretvaraju u pare i pri tom ne razpadaju, služimo se metodom njemačkog kemičara Viktora Meyera (1848. do 1897.). Ona se osniva na tome, da se odvagnuta količina tvari izpari u zatvorenom prostoru, a mjeri se onaj obujam zraka, što ga je ta para iztisnula, jer je obujam iztisnutog zraka jednak obujmu nastale pare.

U široj valjkastoj posudi V (sl. 42.) nalazi se tekućina, čije vrelište mora biti više od vrelišta tvari, kojoj određujemo gustoću. U tu širu posudu dolazi uža posuda za izparivanje P, koja na dnu ima malo vate ili azbesta, gore je začepljena čepom Č i ima jednu odvodnu ciev C, koja se utakne u pneumatsku kadu K s vodom. Izpod šire posude zapali se plamenik i grije. Čeka se, da zrak u posudi P primi konstantnu temperaturu vrelišta tekućine, koja vrije. To se vidi po tome, što iz odvodne cievi C ne prolaze više mjehurići zraka kroz vodu u kadi K. Sada se brzo na trenutak otvori čep Č i ubaci u posudu P odvagnuta tvar (oko 0,1 g) u malenoj bočici B. (Bočica je naslikana i posebno u povećanom mjerilu). Iznad odvodne cievi C metne se kalibrirana ciev za hvatanje plinova E. Tvar, koja dospije najednoć na temperaturu, koja je iznad njezina vrelišta, brzo se izpari izbacivši čep malene bočice. Nastale pare potisnu iz posude P i odvodne cievi C toliki obujam zraka, koliko i one imaju. Zrak se popne u cievi E i tu se pročita njegov obujam. Nije svejedno, kod koje temperature i tlaka mjerimo obujam. Mora se uzeti u obzir vanjska temperatura i tlak, jer se obujam mora svesti na »normalne prilike«, t. j. na 0° C i 760 mm tlaka. Ako se uzme g grama tvari i ako je v_0 ccm obujam, koji se nađe (i sveden na 0° C i 760 mm), onda 1 ccm teži $\frac{g}{v_0}$ grama. Kako 1 mol plina ima 22400 ccm, to je molekularna težina $\frac{g}{v_0} \cdot 22400$.

Plinski zakoni. Da pokažemo, kako se može određeni obujam nekog plina svesti na obujam kod 0° C i 760 mm, moramo ukratko iznieti plinske zakone (ponavljanje fizike!). Za plinove su pronađene jasne zakonitosti, i zato smatramo plinovito stanje tvari najpravilnijim stanjem tvari. Tri su činbenika, o kojima ovisi stanje nekoga plina. To su tlak p, obujam v i temperatura t. Prvi važni zakon je Boyle-Mariotteov zakon (oko 1675.): Obujam je svakog plina kod stalne temperature obrnuto razmjeran tlaku. Drugim riečima: Umnožak je mjernoga broja tlaka i mjernoga broja obujma za neku određenu količinu plina nepromjenljiv.

$$V \cdot p = V_1 \cdot p_1 = V_2 \cdot p_2 = V_3 \cdot p_3 = \text{konst.}$$

$$\text{Na pr. } 100 \cdot 1 = 20 \cdot 5 = 10 \cdot 10 = 1 \cdot 100 = 100$$

$$\text{Iz jednačbe } V \cdot p = V_1 \cdot p_1 \text{ izlazi: } V = V_1 \cdot \frac{p_1}{p}.$$

Taj prvi zakon uređuje dakle odnos tlaka i obujma uz stalnu temperaturu. Drugi zakon uređuje odnos obujma i temperature uz stalni tlak. To je Gay-Lussacov zakon (1805.): Obujam se svakog plina uz stalni tlak povećava grijanjem za svaki stupanj Celzija za $\frac{1}{273}$ obujma, što ga ima kod 0° C.

$$V_1 = V_0 + V_0 \cdot \frac{1}{273} = V_0\left(1 + \frac{1}{273}\right)$$

$$V_2 = V_0 + V_0 \cdot \frac{2}{273} = V_0\left(1 + \frac{2}{273}\right)$$

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273} = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$V_{-1} = V_0 - V_0 \cdot \frac{1}{273} = V_0\left(1 - \frac{1}{273}\right)$$

$$V_{-273^0} = V_0 - V_0 \cdot \frac{273}{273} = V_0 - V_0 = O$$

Kod temperature -273^0 C nestaje plinu obujam, dakako u teoriji, jer još nije uspjelo ni jedan plin ohladiti do te temperature, budući da svi prije prieđu u tekuće stanje ili u kruto stanje. Plinski zakoni gube vriednost kod vrlo nizkih temperatura i kod vrlo visokih tlakova. Temperatura od -273^0 C nazvana je absolutnom temperaturom i bilježi se s T, a obične temperature s t. Tako je 0^0 C jednako 273^0 absolutne temperature:

$$T_0 = 273^0 = 0^0 \text{ C}.$$

Temperatura

$$t^0 \text{ C} = (T + t)^0 \text{ abs.} \qquad \text{(sl. 43.)}$$

Jednačba

$$V_t = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

može se i ovako pisati:

$$V_t = V_0\left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

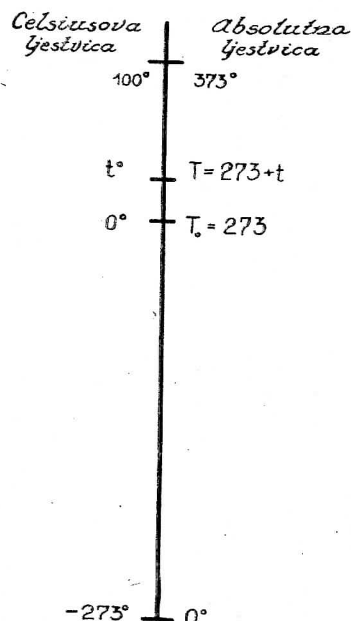
i sad se mogu u nju uvrstiti vriednosti za absolutne temperature:

$$V_t = V_0 \cdot \frac{T}{T_0}.$$

Ova se jednačba može i ovako pisati:

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

Kad dobijemo zadaću, da obujam nekog plina V_t izmjeren kod t^0 C i p_t mm tlaka svedemo na normalno stanje, t. j. na 0^0 C i 760 mm tlaka, onda imamo dvie promjene: promjenu tlaka i promjenu temperature. Ne možemo to najednoć izvesti, nego postupno. Najprije neka se promieni tlak od p_t na p_0 uz stalnu temperaturu, a onda tek temperatura od t na t_0 uz stalni tlak.



Sl. 43. *Absolutna temperatura*

Početno stanje:	Prelazno stanje:	Konačno stanje:
V_t temperatura ostaje	V' temperatura postaje 0^0	V_0
p_t →	p_0 →	p_0
$t(T)$ tlak postaje p_0	$t(T)$ tlak ostaje	$0^0 (T_0)$

Za prielaz iz početnog u prelazno stanje vriedi Boyle-Mariotteov zakon:

$$V_t \cdot p_t = V' \cdot p_0$$

a iz ovoga sliedi

$$V' = \frac{V_t \; p_t}{p_0}$$

Za prielaz iz prelaznog stanja u konačno stanje vriedi Gay-Lussacov zakon

$$\frac{V'}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

Uvrstimo li vriednost za V' iz predposljednje jednačbe u posljednju, dobivamo:

$$\frac{V_t \cdot p_t}{T} = \frac{V_0 \cdot p_0}{T_0}$$

Ta se jednačba zove **j e d n a č b a s t a n j a** i u njoj su ujedinjena oba plinska zakona. Iz nje se izvodi obrazac (f o r m u l a) z a p r e r a č u n a v a n j e o b u j m o v a n a n o r m a l n o s t a n j e:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot p_t \; T_0}{T \cdot p_0}$$

V_0 je obujam u normalnom stanju, V_t obujam izmjeren kod tlaka p_t mm i temperature t, $T = 273 + t$, $p_0 = 760$ mm i $T_0 = 273$. Zato se može i ovako pisati:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot p_t \cdot 273}{T \cdot 760}$$

Na pr. V = 1,209 litara kisika težko je kod $t = 24^0$ C i $p_t = 743$ mm tlaka 1,545 g kisika. U normalnim prilikama imala bi količina od 1,545 g kisika obujam

$$V_0 = \frac{1{,}209 \cdot 743 \cdot 273}{297 \cdot 760} = 1{,}086 \text{ litara}$$

Kinetička teorija plinova. Zakonitosti kod plinova tumače se kinetičkom teorijom. M o l e k u l e p l i n a n e m i r u j u, n e g o s e n e p r e s t a n o g i b a j u u p r a v c i m a. Pri tom nebrojeno puta udaraju jedne o druge i o stiene posude, u kojoj se nalazi plin, pa se odbijaju kao savršeno elastične kugle. Njihov put je zato izprekidana crta (cik — cak linija). Tlak na stiene posude potječe od neprestanih udaraca molekula. Kod povišene temperature mehanička energija postaje veća, na jedinicu plohe stiže u jedinici vremena više udaraca i s većom snagom. Snaga udaraca molekula razmjerna je povećanju tlaka i temperature. Tako se razjašnjuje Gay-Lussacov zakon. Ako je temperatura stalna, a obujam

smanjimo na polovicu, tada će broj udaraca na jedinicu plohe u jedinici vremena biti dvostruk, dakle se tlak podvostručio (Boyle-Mariotteov zakon). Ako u jednakim obujmovima različitih plinova vlada jednaka temperatura i tlak, onda sve molekule imaju jednaku snagu udaranja, na jedinicu plohe u jedinici vremena udara jednak broj molekula kod svih plinova (Avogadrov zakon).

Raoultovi zakoni. Ima metoda, pomoću kojih se mogu odrediti i molekularne težine krutih tvari. Davno je već opaženo i utvrđeno, da ledište otopine leži niže od ležišta čistog otapala i da to sniženje ledišta ovisi o količini otopljene tvari, t. j. o njenoj koncentraciji. Koncentracija neke tvari je njezina količina u jedinici obujma. Francuzki kemičar François Marie Raoult (1830.—1901.) upoznao je zakonsko značenje ovih činjenica i predložio opažene zakonitosti za određivanje molekularnih težina.

Nađeno je, da je sniženje ledišta upravno razmjerno težini tvari otopljene u određenoj količini otapala. Sniženje je obrnuto razmjerno količini otapala. Udvostručimo li koncentraciju otopine, sniženje će ledišta biti dvostruko. Otope li se jednake množine neke tvari u jednakim količinama različitih otapala, nađe se, da sniženje ima za svako otapalo neku specifičnu vriednost. Jednaki broj molekula različitih tvari, otopljenih u jednakim količinama istoga otapala, snizuju ledište jednako, dakle je sniženje ledišta razmjerno koncentraciji molekula otopljene tvari.

Otopine, koje u jednakim količinama otapala imaju jednak broj otopljenih molekula, zovu se ekvimolekularne ili ekvimolarne otopine. U njima su krute tvari otopljene u omjeru svojih molekularnih težina (grammola). Zato se može i ovako kazati: Ekvimolekularne otopine različitih tvari u jednakim količinama istog otapala snizuju ledište za jednak broj stupnjeva.

Označimo li, da je Δ (veliko grčko slovo delta) sniženje ledišta, c specifična konstanta, koja ovisi o naravi otapala, n broj mola otopljene tvari, G količina grama upotrebljenog otapala, onda će biti:

$$\Delta = c \cdot \frac{n}{G}$$

Specifična konstanta c zove se molekularno sniženje ledišta ili Raoultova konstanta. To je sniženje ledišta, koje nastaje otapanjem 1 mola neke tvari u određenoj količini otapala (obično 100 g). Ona ima za svako otapalo drugu vriednost. Može se odrediti eksperimentalno za svako pojedino otapalo otapajući tvar poznate molekularne težine.

Broj mola n je omjer grama g neke tvari prema njenoj molekularnoj težini M:

$$n = \frac{g}{M}$$

Zato možemo pisati:

$$\Delta = c \cdot \frac{n}{G} = c \cdot \frac{\frac{g}{M}}{G} = c \cdot \frac{g}{G \cdot M}$$

Iz ovoga sliedi, da je molekularna težina:

$$M = c \cdot \frac{g}{G \cdot \Delta}$$

Dakle, na temelju te jednačbe može se odrediti molekularna težina neke tvari. Ima eksperimentalna metoda za takvo određivanje, a zove se krioskopska metoda. Odvagne se g grama tvari, otopi u G grama nekog otapala i odredi sniženje ledišta Δ. Konstanta c odredi se prije za određeno otapalo na taj način, da se odredi sniženje ledišta toga otapala s tvari poznate molekularne težine.

Tako je isto nađeno, da vrelište otopine leži više od vrelišta čistog otapala. Za povišenje vrelišta vriede točno isti odnosi kao i za sniženje ledišta, pa se određivanjem povišenja vrelišta isto tako može odrediti molekularna težina neke tvari. Ista jednačba vriedi, samo Δ znači povišenje vrelišta, a konstanta c je molekularno povišenje vrelišta. Metoda se zove ebulioskopska.

Određivanje atomnih težina pomoću molekularnih težina. Atom je najmanja količina nekog počela, koja može postojati u molekuli nekog kemijskog spoja. Najmanja utezna količina jednog počela, koja može postojati u molu nekog spoja, jeste gramatom. Iz toga proizlazi metoda za određivanje atomnih težina. Ako neko počelo ima više spojeva, kojima se može odrediti molekularna težina, odrede se te molekularne težine i analiziraju ti spojevi. Na taj se način saznaje, u kojim su uteznim odnosima počela spojena u jednom grammolu. Za atomnu težinu uzme se najmanja utezna količina toga počela, kojom je on zastupan u grammolekuli nekog od tih spojeva.

Spoj	mol. tež.	odnos težina ugljik : drugo počelo	ili
metan CH_4	16	12 : 4	1 · 12 : 4
ugljikov oksid CO	28	12 : 16	1 · 12 : 16
etan C_2H_6	30	24 : 6	2 · 12 : 6
ugljikov dioksid CO_2	44	12 : 32	1 · 12 : 32
propan C_3H_8	44	36 : 8	3 · 12 : 8
benzol C_6H_6	78	72 : 6	6 · 12 : 6

Iz toga sliedi, da je atomna težina ugljika 12.

Dulong-Petitovo pravilo. Francuzki fizičar i kemičar Pierre Louis Dulong (1785.—1838.) i francuzki fizičar Alexis Therese Petit (1791. — 1820.) opazili su, da je umnožak atomne težine krutih počela i njihove specifične topline gotovo jednak. To je konstantna vriednost, odprilike 6,4. Ovaj umnožak se zove atomna toplina. To su Dulong i Petit izrekli u obliku pravila ovako: atomne topline svih krutih počela su gotovo jednake.

Počelo	At. težina A	Spec. toplina S	Umnožak A · S
litij	6,940	0,941	6,53
natrij	22,997	0,289	6,65
željezo	55,84	0,114	6,37
nikalj	58,69	0,110	6,45
kositar	118,70	0,054	6,41
platina	195,23	0,032	6,25
zlato	197,2	0,032	6,31
živa	200,6	0,0319	6,38
olovo	207,21	0,031	6,42
uran	238,14	0,028	6,57

To eksperimentalnim putem dobiveno pravilo može poslužiti za određivanje atomne težine onoga počela, koje nema izparljivih spojeva ili kojega se spojevima ne može odrediti molekularna težina.

Približnu atomnu težinu toga počela dobijemo, ako broj 6,4 podielimo njegovom specifičnom toplinom.

$$A \cdot S = 6{,}4 \qquad A = \frac{6{,}4}{S}$$

Za mnoga je počela vriednost umnožka A · S dosta različita od 6,4, pa su taj zakon mnogi napadali. Međutim, ako se tim počelima odrede specifične topline kod viših temperatura, onda se one približavaju vriednosti 6,4. Zato se uzima, da za svako počelo postoji jedno područje temperatura, u kojem za njega točno vriedi to pravilo.

Mitscherlichov zakon. Njemački kemičar Eilhard Mitscherlich (1794.—1864.) opazio je na fosforovim i arsenovim spojevima, da se spojevi sličnog (analognog) kemijskog sastava (konstitucije) lede u jednakim ledčanim oblicima. Opazio je, da kristal jednoga spoja raste dalje u otopini drugog spoja. Taj drugi spoj nastavlja rastenje, pa se dobije ledac, kojega jezgra pripada jednome spoju, a vanjski dio drugome. Takvi spojevi imaju sposobnost još da stvaraju mješovite ledce. To su ledci, koji se sastoje iz oba spoja u neodređenom odnosu. Tu je pojavu nazvao izomorfijom (grč. isos = jednak; morfé = oblik). U izomorfnim spojevima mogu se počela zamieniti u omjeru svojih atomnih težina, pa je zato izomorfija mogla poslužiti za određivanje atomnih težina.

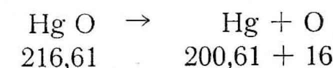
Kalciju, stronciju i bariju nije se mogla sigurno odrediti atomna težina. Nisu bile poznate molekularne težine njihovih spojeva, pa se atomne težine nisu dale izračunati iz analiza tih spojeva. Nisu se dale izračunati ni iz specifičnih toplina. Njihova atomna težina odredila se iz spojeva, koji su izomorfni sa spojevima počela magnezija.

Svakom tom počelu uzeta je za atomnu težinu ona količina, koja u izomorfnim spojevima zamjenjuje 24,32 utezna diela magnezija, jer je to atomna težina magnezija.

Atomna težina je važno svojstvo svakoga počela i zato treba da je točno određena. Postoji međunarodno (internacionalno) povjerenstvo, koje nadgleda rad na određivanju atomnih težina. Ono izdaje svake godine o tome izvještaj.

Stehiometrijska izračunavanja. Kemijske promjene zbivaju se po nepromjenljivim uteznim odnosima. Ti su odnosi dani molekularnim težinama spojeva i atomnim težinama počela u tim spojevima. Iz kemijske se jednačbe stoga vide utezni odnosi. Praktična vriednost kemijskih jednačba postaje nam razumljivija, kad vidimo, da se iz njih može izračunati množina tvari, koja postaje kod neke reakcije iz određene količine nekih drugih tvari, ili da se može izračunati, koliko treba uzeti nekih tvari, da se dobije određena količina proizvoda. Na pr.:

1.) Koliko se dobije kisika žarenjem 100 g živina oksida? Živin oksid razpada se žarenjem prema jednačbi:



$$\begin{array}{ccc} HgO & \rightarrow & Hg + O \\ 216{,}61 & & 200{,}61 + 16 \end{array}$$

Jednačba kaže, da se iz 216,61 dielova (na pr. grama) živina oksida dobije 16 dielova (ili grama) kisika. Iz 100 grama živina oksida dobije se nepoznata količina označena sa x. Stoga se može postaviti razmjer:

216,61 : 16 = 100 : x, a odatle je:

$$x = \frac{16 \cdot 100}{216{,}61} = \frac{1600}{216{,}61} = 7{,}407\ g$$

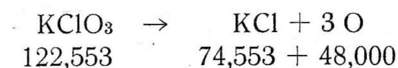
Žarenjem 100 g živina oksida dobije se dakle 7,407 g kisika. Pošto 1 litra kisika važe 1,42892 grama, to će 7,407 g kisika imati obujam

$$\frac{7{,}407}{1{,}42892}\ l = 5{,}18\ l.$$

Žarenjem 100 g živina oksida dobije se 5,18 l kisika.

2.) Koliko treba uzeti kalijeva klorata, da se dobije 100 litara kisika? (100 l = 142,892 g).

Kalijev klorat razpada se žarenjem prema jednačbi:



$$\begin{array}{ccc} KClO_3 & \rightarrow & KCl + 3\,O \\ 122{,}553 & & 74{,}553 + 48{,}000 \end{array}$$

Jednačba kaže, da se 48 dielova (na pr. grama) kisika dobije iz 122,553 diela (ili grama) kalijeva klorata. Da se dobije 142,892 g (= 100 l) kisika, treba uzeti x grama kalijeva klorata. Može se postaviti razmjer:

48 : 122,553 = 142,892 : x, a odatle je

$$x = \frac{142{,}898 \cdot 122{,}553}{48}\ g = 364{,}829\ g$$

Da se dobije 100 l kisika, treba dakle uzeti 364,829 g kalijeva klorata (ili okruglo 365 g).

Ovakva izračunavanja vriede za idealne slučajeve sasvim točno. U praksi se međutim ne radi s čistim preparatima, a i različite druge prilike utječu na tiek reakcije tako, da se ne dobije točno količina, koja je proračunana. Zbiljski dobivena količina zove se »dobitak« i označuje se kao postotak (procent) proračunane teoretske količine.

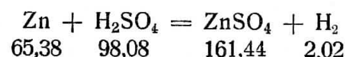
U praksi kod izračunavanja potrebnih količina tvari (grammola) za proizvodnju kemijskih preparata, zaokružuju se atomne težine. Naprotiv kod izračunavanja analiza moraju se uzimati atomne težine s dovoljnom točnošću, koja odgovara mogućnostima i potrebi rada.

Vježbe:

1. Koliko treba uzeti živina oksida, da se dobije 100 l kisika?

2. Koliko se dobije kisika žarenjem 1 kg (= 1000 g) kalijeva klorata?

3. Koliko se vodika može dobiti iz 1 kg sumporne kiseline i koliko treba za to cinka? Cink i sumporna kiselina djeluju međusobno prema jednačbi:



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$65{,}38 \quad 98{,}08 \quad 161{,}44 \quad 2{,}02$$

Jednačba kaže, da se iz 98,08 g sumporne kiseline dobije 2.02 g vodika i da zato treba 65,38 g cinka. Iz 1000 g sumporne kiseline dobije se nepoznata količina označena sa x. Stoga se može postaviti razmjer:

$$98{,}08 : 2{,}02 = 1000 : x, \text{ a odavde je}$$
$$x = \frac{2{,}02 \cdot 1000}{98{,}08} = \frac{2020}{98{,}08} = 20{,}59 \text{ g.}$$

Iz 1000 g sumporne kiseline dobije se dakle 20,59 g vodika. Pošto 1 l vodika važe 0,09 g, to će 20,59 g vodika imati obujam

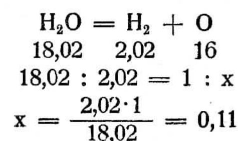
$$\frac{20{,}59}{0{,}09}\ l = 228{,}77\ l$$

Iz 1 kg sumporne kiseline dobije se dakle 228,77 l vodika. Za 98,08 g sumporne kiseline uzima se 65,38 g cinka, a za 1000 g sumporne kiseline izračuna se potrebna količina cinka iz razmjera:

$$98{,}08 : 65{,}38 = 1000 : x$$
$$x = \frac{65{,}38 \cdot 1000}{98{,}08} = 666{,}59 \text{ g cinka}$$

4. Koliko treba sumporne kiseline, da se dobije 100 l vodika?

5. Koliko se dobije vodika iz 1 g vode?



$$H_2O = H_2 + O$$
$$18{,}02 \quad 2{,}02 \quad 16$$
$$18{,}02 : 2{,}02 = 1 : x$$
$$x = \frac{2{,}02 \cdot 1}{18{,}02} = 0{,}11$$

Iz 1 g vode dobije se dakle 0,11 g vodika ili u litrama:

$$\frac{0{,}11}{0{,}09}\ l = 1{,}22\ l$$

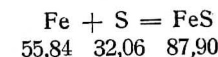
6. Koliko vode treba, da se dobije 100 l vodika?

7. Koliko treba uzeti barijeva peroksida, da se dobije 10 g 3%-ne otopine vodikova peroksida? U 100 g 3%-ne otopine H_2O_2 ima 3 g H_2O_2, u 10 g 3%-ne otopine H_2O_2 ima x g.

$$100 : 3 = 10 : x$$
$$x = \frac{3 \cdot 10}{100} = 0{,}3 \text{ g}$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$169{,}36 \quad 98{,}08 \quad 233{,}42 \quad 34{,}02$$
$$169{,}36 : 34{,}02 = x : 0{,}3$$
$$x = \frac{169{,}36 \cdot 0{,}3}{34{,}02} = \frac{58{,}91}{34{,}02} = 1{,}73 \text{ g.}$$

Treba dakle uzeti 1,73 g barijeva peroksida.

8. Koliko treba željeza i sumpora, da se dobije 1 kg željeznog sulfida?



$$Fe + S = FeS$$
$$55{,}84 \quad 32{,}06 \quad 87{,}90$$

Za željezo se dobije razmjer: 87,90 : 55,84 = 1000 : x, a odatle

$$x = \frac{55{,}84 \cdot 1000}{87{,}90} = 635{,}27$$

Željeza treba 635,27 g.

Za sumpor se dobije razmjer: 87,90 : 32,06 = 1000 : x, a odatle

$$x = \frac{32{,}06 \cdot 1000}{87{,}90} = 364{,}73$$

Sumpora treba 364,73 g.

9. Koliki je postotni sastav spojeva H_2O i H_2O_2?

SUMPOR, S = 32,06

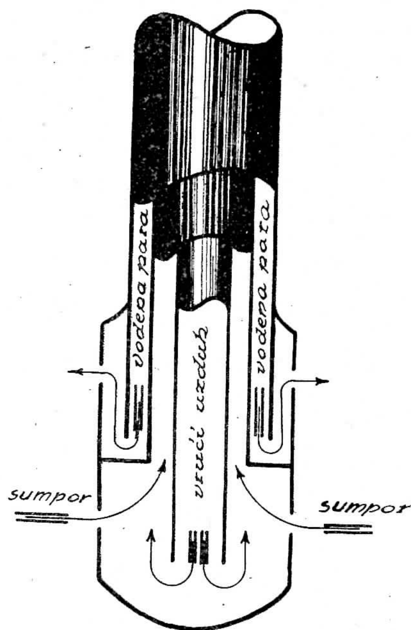
Nalaženje. U prirodi ima sumpora i elementarnog i u spojevima. Obično je pomiešan s drugim tvarima. Najvažnija su mu nalazišta u Europi Sicilija, a u Americi Louissiana u Sjedinjenim Državama. Kod nas ga ima kod Radoboja. U vulkanskim plinovima ima sumporovodika: H_2S i sumpornog dioksida: SO_2. Sumporovodika ima otopljenog u vodi mnogih vrela, kao na pr. u Varaždinskim Toplicama. U nekim organskim tvarima ima također sumpora (koža, dlake, rogovi). U prirodi ima dosta sumpornih spojeva (u obliku sulfida i sulfata), među kojima ima važnih ruda.

Dobivanje sumpora. Ima dva načina, kako se sumpor vadi iz svojih nalazišta. Jedan je t. zv. sicilianski način. Prirodni sumpor naslaže se u otvorene obzidane jame, koje imaju kosi pod, tako da nastanu gomile s okomitim kanalima. Ti se kupovi pokriju odozgo zemljom i onda se pri dnu na malim vratima s prednje strane podpale pomoću slame. Jedan dio sumpora (⅓) izgori, a od nastale topline raztali se ostali dio i preko kosog poda curi u jamu izpred peći, odakle dolazi u kalupe. Kod takvog taljenja izgubi se trećina sumpora, a velika množina sumpornog dioksida, koji nastaje izgaranjem sumpora, ide u zrak i štetno djeluje na bilje u okolici. Zbog toga se ovo dobivanje vrši samo zimi.

Drugi je način amerikanski. U Americi prekrivaju naslage sumpora pjeskoviti slojevi, koji se lako ruše, pa se zato ne može vaditi rudarski. Zato se upotrebljava sistem koncentričnih cievi, vodena para, koja tali

sumpor i topli zrak, koji ga potiskuje na površinu. Do takvog sumpora se spušta sustav od tri koncentrične cievi. U prostor između prve i druge cievi tiska se pregrijana vodena para (180° C), koja raztali sumpor. Topli zrak natiskuje se u treću, unutarnju ciev, pa se staljeni sumpor diže u prostoru između druge i treće cievi (sl. 44.).

Sirovi sumpor čisti se (rafinira) destilacijom iz željeznih retorta. Pare se puštaju u velike zidane komore, gdje se ohlade i prelaze u kruto stanje, u prašinu. Ako se stiene komora zagriju do 120° C, onda se sumpor raztali i sakupi na dnu, odakle se izpušta u kalupe u obliku šipke. Sumpor se može vaditi i iz pirita, FeS_2, zagrijavanjem bez pristupa zraka.



Sl. 44. *Amerikanski način dobivanja sumpora*

Svojstva sumpora. P. 43. Komadić sumpora mućkamo u kušalici s vodom. Ne otapa se. Ugrijemo vodu, ni onda ne vidimo, da se otapa.

P. 44. Metnemo malo sumpora u kušalicu i nalijemo ugljičnog disulfida (CS_2). Sumpor se otapa. Izlijemo otopinu u porculansku zdjelicu i pustimo da stoji. Izledi se poslije duljeg vremena sumpor. Ti su ledci rombski.

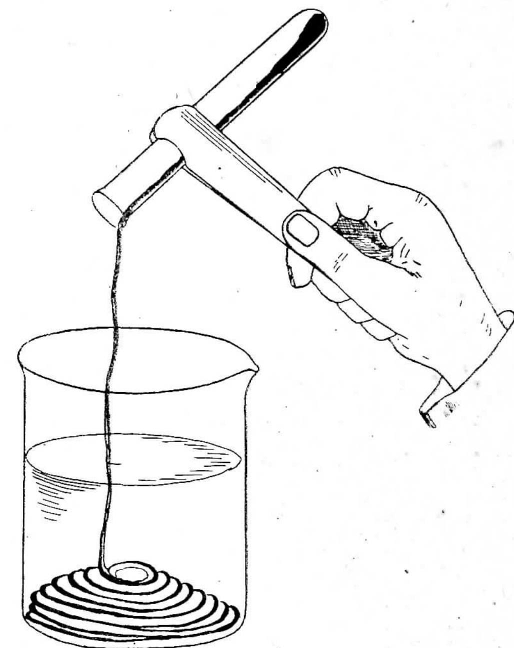
P. 45. Malo sumpora ugrijemo u porculanskom lončiću, dok se ne raztali i pustimo, da se ohlađuje. Kad se uhvati kora na sumporu, probijemo je staklenim štapićem i odlijemo preostali raztaljeni sumpor. Izpod kore se onda načine sjajne iglice izleđenog sumpora. Ti su ledci monoklinski.

P. 46. U kušalici grijemo malo praškastog sumpora. Najprije se (iznad 110° C) raztali u svietložutu **tekućinu.** Ta postane poslije tamnija i žilavija (kod 160° C), dobije crveno-žutu boju i postane tako gusta, da se kušalica može okrenuti, a da sumpor ne izcuri (kod 200° C). Kad se dalje grije, tekućina postaje opet rjeđa (250° C), ali ostaje tamna. (Kod 400° C je sasvim riedka). Kod 444,5° C vrije i prelazi u žute pare. Na hladnijim mjestima kušalice slegnu se sumporove pare u sitan prah, prelaze neposredno iz plinovitog u kruto stanje, sumpor se s u b l i m i r a. Ako raztaljeni sumpor izlijemo u posudu s hladnom vodom, skrutne se u smeđu žilavu amorfnu masu, koja se dade raztezati. To je p l a s t i č a n sumpor (sl. 45.). Nakon nekoga vremena se takav sumpor opet stvrdne i pretvori u običan žuti sumpor.

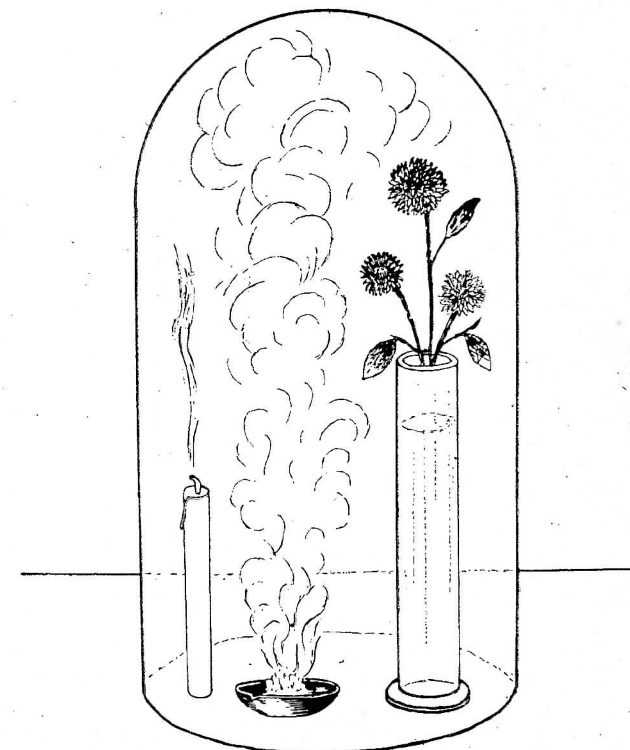
Sumpor je žute boje, lomiv, bez okusa i bez mirisa. Tvrdoća mu je 2. U prirodi se sumpor ledi u rombskom sistemu. Kod obične temperature stalna je samo rombska modifikacija, a monoklinska ne. Točka preobražavanja između ove dvie modifikacije je 95,6° C.

Molekula sumpora sastoji se iz osam atoma. Pare sumpora razpadaju se kod grijanja iznad 468° C na molekule s dva atoma. Sumpor ima dvie, četiri i šest valencija.

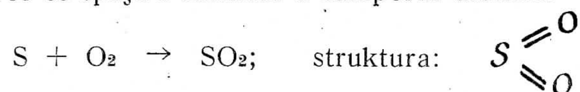
P. 47. U kušalicu se metne praškastog sumpora i objesi tanak komad bakrenog lima tako, da se ne dotiče kušalice. Učvrsti se kušalica u stalak i odozdo grije, dok se sumpor ne raztali, a onda malo sa strane, da se i bakar zagrije. Bakar se užari, najprije odozdol a onda dalje u vis, spaja se sa sumporom u bakreni sulfid. Sumpor je kod viših temperatura vrlo aktivan, pa se lako spaja s mnogim kovinama u sulfide. Spaja se i s drugim počelima (na pr. s H i Cl).


Sl. 45. *Plastični sumpor*

Upotreba sumpora. U trgovinu dolazi sumpor u šibkama, sublimirani sumpor u prahu, koji se zove sumporni cviet, i sumpor na papiru ili platnu. Kad se u raztaljeni sumpor umoče krpice, onda se skrutne na njima. Takav sumpor se upotrebljava za s u m p o r e n j e bačava za vino. Sumpor se dalje upotrebljava za pravljenje šibica, crnoga baruta, za vulkaniziranje kaučuka (t. j. dodaje se kaučuku, da dobije određenu čvrstoću i elastičnost), za posipavanje vinove loze protiv oidiuma, u mastima i sapunima protiv kožnih oboljenja, za pravljenje različitih spojeva.


Sl. 46. *Djelovanje sumpornog dioksida*

Sumporni dioksid. *P. 48.* Zapalimo u porculanskoj zdjelici komadić sumpora. Razvija se plin zagušljiva mirisa. Udisanje toga plina škodi zdravlju. Sumpor se spaja s kisikom u sumporni dioksid:



$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \quad \text{struktura:} \quad S\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$$

Ako iznad zdjelice držimo modri lakmusov navlaženi papir, on pocrveni. Sumporni dioksid se spaja s vodom u sumporastu kiselinu:



$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

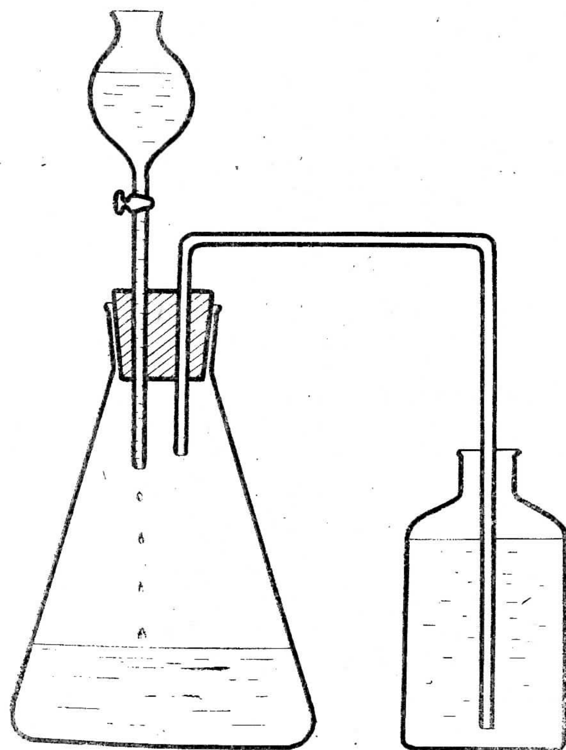
P. 49. Malo smrvljenog pirita FeS_2 grijemo u koso položenoj cjevčici od težko taljiva stakla, izlazi SO_2, a ostaje željezni oksid:



$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$$

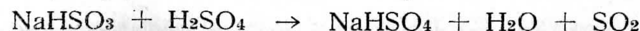
Grijanje ruda uz pristup zraka zove se prženje.

P. 50. Na staklenu ploču metnemo upaljenu svieću i vlažan crveni cviet i komadić sumpora u porculanskoj zdjelici. Zapalimo sumpor i sve pokrijemo staklenim zvonom. Svieća se ugasi, a cviet izgubi boju zbog reduktivnog djelovanja sumpornog dioksida (sl. 46.).



Sl. 47. *Dobivanje sumporaste kiseline*

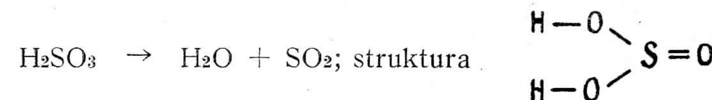
Sumporni dioksid možemo skupljati u otvorenim posudama, jer je 22 puta teži od zraka. SO_2 ne gori, niti podržava gorenje. Njime se gasi vatra u dimnjacima i zatvorenim prostorijama, izbjeljuje se svila, vuna, slama, perje, spužve i voće za ukuhavanje. On djeluje dezinfekciono, uništava pliesni, njime se sumpore bačve i konzervira hmelj. Upotrebljava se i za izbjeljivanje soka šećerne repe, za vađenje mrlja od voća i vina na rublju, za pravljenje sumporne kiseline, za dobivanje celuloze iz drva. Sumporni dioksid se kod —10° C može zgusnuti (kondenzirati) u tekućinu, koja se brzo izparuje i jako snižava temperaturu (—50° C), pa se upotrebljava za dobivanje umjetnog leda. U trgovinu dolazi u tekućem stanju. Po volji jaku struju SO_2 može se dobiti, kad se u koncentriranu otopinu natrijeva kiselog sulfita, $NaHSO_3$, kaplje koncentrirana sumporna kiselina:



$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

Sumporasta kiselina. *P. 51.* U staklenu bocu metnemo koncentriranu otopinu $NaHSO_3$, začepimo čepom, kroz koji ide lievak i odvodna ciev. Iz lievka puštamo da kaplje koncentrirana H_2SO_4, a odvodnu ciev metnemo u bočicu s vodom. Razvije se SO_2 i upija u vodi (sl. 47.). Kušamo li otopinu lakmusom, lakmus pocrveni. Sumporni diosid se spojio s vodom u sumporastu kiselinu. On je anhidrid sumporaste kiseline (grč. anhidros = bez vode).

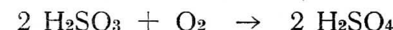
Sumporasta kiselina je vrlo slaba kiselina i nije postojana. Razpada se lako opet u vodu i u sumporni diosid:



$$H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2; \quad \text{struktura} \quad \begin{matrix} H-O \searrow \\ H-O \nearrow \end{matrix} S=O$$

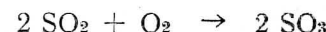
P. 52. Od svježe priređene otopine SO_2 u vodi nalijemo par kapi u crvenu otopinu fuksina. Crvene boje nestane.

P. 53. Uzmemo stariju otopinu SO_2 u vodi, grijemo je, dok sav SO_2 ne izađe. Kušamo lakmusom, opet pocrveni. Ako to isto uradimo sa svježom otopinom, ne pocrveni više lakmus. Znači, da u starijoj otopini ima još neka kiselina, kad se SO_2 iztjera. To je sumporna kiselina, koja nastane tako, što se H_2SO_3 duljim stajanjem oksidira primajući iz zraka kisik:

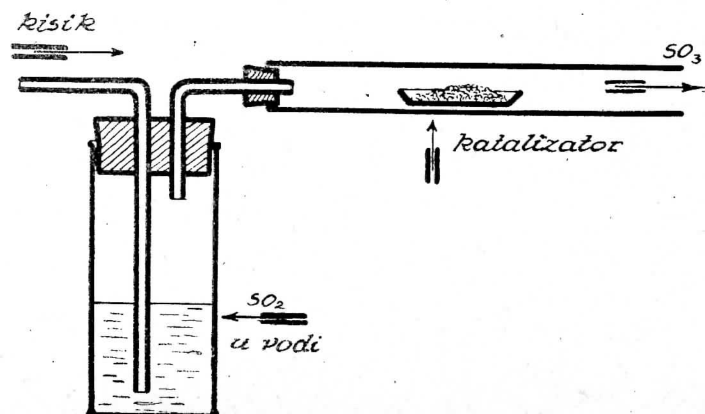


$$2\ H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2\ H_2SO_4$$

Sumporni trioksid. *P. 54.* Struju kisika puštamo kroz otopinu SO_2 u vodi, pa će dalje ići smjesa kisika i SO_2. Vodimo tu smjesu kroz ciev, koju grijemo do 500° C. Ne vidi se nikakva promjena. U ciev metnemo odvagnutu količinu platiniranog azbesta u čamčiću ili suhog crvenog željeznog oksida, grijemo ciev i vodimo smjesu SO_2 i kisika (sl. 48.). Plin, koji sada izlazi, stvara gustu bielu maglu. Ako taj plin vodimo najprije kroz izpiralicu sa sumpornom kiselinom, a onda u predložku, koju hladimo ledom, onda će se nastala tvar skrutnuti u bielu kristalnu masu. Iz sumpornog dioksida i kisika nastao je sumporni trioksid:



$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$$



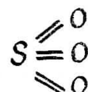
Sl. 48. *Dobivanje sumpornoga trioksida*

To je biela kruta tvar, vrlo **h i g r o s k o p n a** (privlači vlagu), kad se baci u vodu, pišti, kao da je zaronjeno usijano željezo u vodu, jer se burno spaja s vodom u sumpornu kiselinu razvijajući toplinu. On je anhidrid sumporne kiseline:



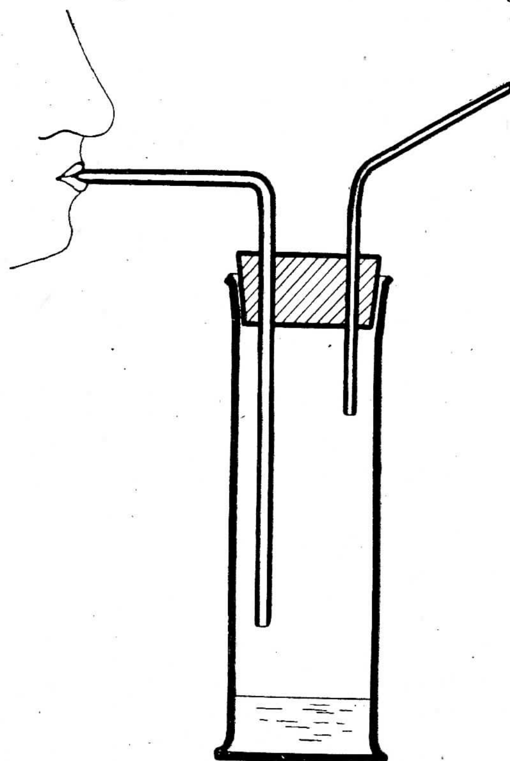
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Platinirani azbest priređuje se tako, da se azbest natopi platinskim kloridom i žari. Tako se dobije sitno razdieljena platina. Ona ili crveni željezni oksid djeluje katalitički. Kad se čamčić odvaže poslije pokusa, nije se težina promienila. Oksidacijom se povećala valentnost sumpora, od četverovalentnog je postao šesterovalentan:



Sumporna kiselina. Ovaj način dobivanja SO_3 razrađen je u tehničku metodu za dobivanje sumporne kiseline. Ta se metoda zove »kontaktna«, jer katalizator djeluje »kontaktom« (dodirom). Kao katalizator uzima se platina ili vanadijev oksid V_2O_5. Radi se kod 400° C. Katalizator se nalazi sitno razdieljen na velikoj površini u širokim cievima. Kroz te se cievi vodi smjesa zraka i SO_2. Ta se smjesa mora prije dobro očistiti, da se ne bi katalizator onesposobio za rad (»otrovao«), na pr. arsenovim trioksidom ili kakvim drugim tvarima. Cievi se hlade strujom zraka. SO_3 nastaje u obliku dima, pa kad se uvede u vodu, ne spaja se podpuno s njom u H_2SO_4. Zato se kod ovog načina uvodi u 98%-nu H_2SO_4 i dodaje voda. Tako ostaje koncentracija nepromienjena. Kad se ne doda voda, onda se dobije »dimljiva« sumporna kiselina sa SO_3, koja se u trgovini još zove starim imenom »oleum«. Ta dimljiva kiselina služi za stvaranje umjetne magle.

P. 55. U stakleni valjak metne se malo dimljive H_2SO_4, začepi čepom, kroz koji prolaze dvije cievi, jedna odvodna i jedna dovodna. Na dovodnu se duše, pa se stvara magla (sl. 49.). Treba paziti kod pokusa, da se ne udahnu te pare!



Sl. 49. *Dobivanje umjetne magle iz dimljive sumporne kiseline.*

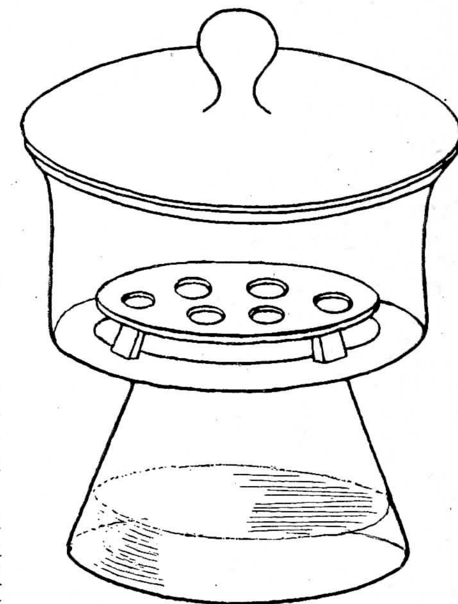
Danas se polovica sve proizvedene sumporne kiseline dobiva procesom u t. zv. olovnim komorama. Tu vrši oksidaciju SO_2 na SO_3 dušična kiselina i njenim razpadanjem nastali dušični oksidi. Niži oksidi vežu kisik iz zraka i s vodom daju opet dušičnu kiselinu. Ona ima u tom procesu istu ulogu kao platina u kontaktnom postupku, jer prenosi kisik iz zraka na SO_2 oksidirajući ga na SO_3. Kiselina ovako dobivena je 70—80%-na.

Kao izlazni material u oba se procesa uzima ili sumpor, koji se zapali, ili se prže sulfidni minerali, pa se dobije SO_2. Nekad se sumporna kiselina dobivala prženjem zelene galice (željeznog sulfata: $FeSO_4$). Zelena se galica zvala željezni vitriol, zato zovu i H_2SO_4 vitriolno ulje. U Njemačkoj su za vrieme rata proizvodili sumpornu kiselinu iz sadre (kalcijeva sulfata: $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$) reducirajući je s ugljenom:



$$CaSO_4 + C \rightarrow CaO + SO_2 + CO$$

Svojstva sumporne kiseline. Čista sumporna kiselina je težka uljasta tekućina bez mirisa i boje. Vrlo je hidroskopna pa služi za sušenje zraka u zatvorenom prostoru. Krute se tvari brzo osuše, ako ih držimo u zatvorenoj posudi nad sumpornom kiselinom. Takva se posuda zove **e k s i k a t o r** (sl. 50.). Vlažni se plinovi osuše, kad se vode kroz sumpornu kiselinu.



Sl. 50. *Eksikator*

P. 56. U čašu metnemo malo vode i termometar, pa pročitamo temperaturu vode. Nalijemo u vodu malo koncentrirane sumporne kiseline. Temperatura se povisi, voda se prilično ugrijala. Sumporna se kiselina mieša s vodom u svakom omjeru razvijajući pri tom veliku toplinu. Stoga treba biti oprezan kod miešanja kiseline s vodom. **U v i e k t r e b a n a l i e v a t i k i s e l i n u u v o d u, i t o k a p p o k a p n e p r e s t a n o m i e š a j u ć i s t a k l e n i m š t a p i ć e m. N i k a d a s e n e s m i j e l i e v a t i v o d a u k i s e l i n u, j e r l a k o m o ž e d o ć i d o n e s r e ć e, d a p u k n e b o c a u s l i e d n a g l o g p o v i š e n j a t e m p e r a t u r e i l i d a k i s e l i n a p r s k a.**

P. 57. Na komad drveta kapnemo kap sumporne kiseline. Drvo pougljeni.

P. 58. U porculansku zdjelicu metnemo krpicu i komadić papira, pa kapnemo kap sumporne kiseline na njih. Sumporna kiselina ih razara.

P. 59. Načinimo smjesu u prah smrvljenog kalijeva klorata i šećera i metnemo je na limenu ploču. Stakleni štapić umočimo u H_2SO_4 i kapnemo njim jednu kap na smjesu. Odmah se zapali i naglo gori. Zaostane ugljena masa.

Sumporna kiselina oduzima mnogim organskim tvarima kisik i vodik u obliku vode, a zaostane ugljik. Ona izjeda tkiva, pa razara i progori kožu i tkanine. Opekotine su vrlo opasne. Ona je težko izparljiva, hlapi teže od drugih kiselina. Vrije kod 338° C uz izpuštanje magle od SO_3, a kod 450° C podpuno se razpada u H_2O i SO_3.

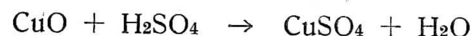
P. 60. U razrieđenu kiselinu metne se cink. Izlazi vodik. Cink iztiskuje vodik iz sumporne kiseline, stupa na njegovo mjesto u spoju i stvara spoj cinkov sulfat:



$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2\,H$$

Takav se proces zove s u b s t i t u c i j a i l i j e d n o s t r u k a i z m j e n a. Ovako djeluju na sumpornu kiselinu i mnoge druge kovine (Mg, Fe, Al).

P. 61. Crni bakreni oksid grijemo s razrieđenom H_2SO_4. Dobije se modra otopina bakrenog sulfata.

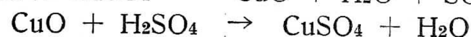


$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Tako djeluju i MgO i ZnO na H_2SO_4. Na elementarno srebro i bakar djeluje tek koncentrirana kiselina. Nastanu ovi procesi:



$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + H_2O + SO_2$$

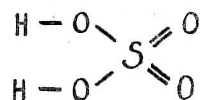


$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

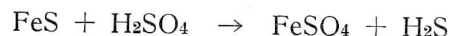
Zlato i platina ostaju nepromienjeni, kad se djeluje na njih s H_2SO_4.

Upotreba sumporne kiseline. Sumporna kiselina je jedan od najvažnijih tehničkih proizvoda. Bez nje se ne može zamisliti veliki kemijski veleobrt. Ona služi kod dobivanja umjetnih gnojiva, umjetnog prediva, eksploziva, boja, kiselina, liekova, za čišćenje sirovog petroleja. Njom se pune akumulatori i galvanski članci.

Za mjerenje koncentracije sumporne kiseline upotrebljavajú se i danas areometri s empirijskom ljestvicom po Bauméu. Bauméovi stupnjevi načinjeni su tako, da areometar u čistoj vodi pokazuje 0° Bé, a u 10%-noj otopini obične soli (NaCl) 10° Bé. Obična koncentrirana sumporna kiselina ima spec. tež. 1,84 ili 66° Bé i ima 98,7% H_2SO_4. Struktura H_2SO_4:



Sumporovodik. *P. 62.* Komadić željeznog sulfida prelijemo u kušalici razrieđenom sumpornom kiselinom. Razvija se smrdljivi sumporovodik:



$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S$$

To je plin bez boje, teži od zraka; nastaje, kada trunu organske tvari, u kojima ima sumpora. Gnjila jaja mirišu neugodno po sumporovodiku. Vrlo je otrovan za ljude, životinje i biljke. Zato je najbolje s njim raditi u d i g e s t o r u, staklenom ormaru s vratima. Taj ormar je u vezi s dimnjakom, pa ima dobar propuh i zato svi lakši plinovi, koji se razšire

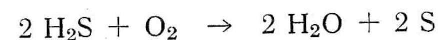
po njemu, odu u dimnjak. U digestoru treba da je i vodovodna ciev s pipcem i odvodna rupa, pa se pusti voda, da teče, i ona povuče teže plinove za sobom. Kao protuotrov najbolje je udisati jako razrieđeni klor. Marama se namoči u ocat i pospe smrvljenim klornim vapnom.

P. 63. Sumporovodik zapaljen gori modrikastim plamenom:



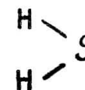
$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Ako se u plamen metne porculanska zdjelica, izlučuje se na njoj sumpor (nepodpuno izgaranje!):



$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,S$$

P. 64. Ako kušalicu, gdje proizvodimo H_2S, začepimo čepom, kroz koji prolazi ciev dvaput pravokutno savijena, pa uvodimo H_2S u vodu, dobivamo vodenu otopinu sumporovodika. Kušamo li lakmusom, on pocrveni. To je sumporovodična kiselina. Ona je slaba kiselina, pa takvu otopinu obično zovu H_2S — voda. U njoj je sumpor dvovalentan:

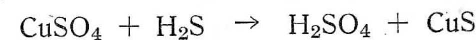


P. 65. Srebrnu pločicu metnemo u pare sumporovodika ili prelijemo H_2S — vodom. Pocrni.

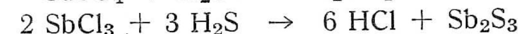
Neke kovine kao srebro, bakar, olovo i živa spajaju se sa sumporom iz sumporovodika već kod obične temperature u sulfide, pa zato predmeti načinjeni od tih kovina pocrne na zraku, u kome ima H_2S. I neke kovinske boje pocrne, na pr. olovno bjelilo. Smeđe mrlje na srebrnim žlicama potječu od sulfida, koji nastaje spajanjem srebra sa sumporom iz bjelančevina u jelu (naročito kod jaja!).

Sumporovodik taloži iz otopina kovinskih spojeva te kovine u obliku sulfida, koji često imaju izrazitu boju, pa je zbog toga H_2S reagens za ta počela. Zato se mnogo i upotrebljava u analitičkoj kemiji.

P. 66. U jednu kušalicu nalijemo malo otopine bakrenog sulfata, a u drugu malo otopine antimonova (stibijeva) klorida i dodamo svakoj malo sumporovodične vode. U prvoj se kušalici taloži crn talog bakrenog sulfida, a u drugoj narančasti talog antimonova (stibijeva) sulfida:



$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + CuS$$



$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S \rightarrow 6\,HCl + Sb_2S_3$$

P. 67. Komad filtrirpapira natopimo raztopinom olovnog nitrata i metnemo ga u pare sumporovodika. Papir pocrni. Stvara se olovni sulfid. Takav papir služi kao reagens na H_2S:



$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow 2\,HNO_3 + PbS$$

Vježbe: 1. Sumporovodična voda stajanjem izgubi miris po sumporovodiku, a iztaloži se sumpor. Zašto? 2. Koliko % sumpora ima u SO_2 a koliko u SO_3? 3. Mjedeni pipci postepeno pocrne, kad je na njima kaučukova ciev. Zašto? 4. Koliko tona pirita treba (teoretski) za 1 t 100%-tne H_2SO_4?

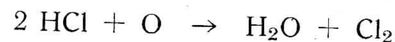
HALOGENA POČELA

Nalaženje. To su počela fluor, F = 19; klor, Cl = 35,457; brom, Br = 79,92 i jod, J = 126,92. Ne dolaze u prirodi u elementarnom stanju, nego samo u spojevima, jer imaju veliki afinitet prema ostalim počelima. Spojevi su im dosta razšireni. Najrazšireniji klorov spoj je natrijev klorid, NaCl, a to je obična ili kuhinjska sol. Ona se nalazi na nekim mjestima u naslagama ili otopljena u morskoj vodi i u nekim slanim vodama. Bromovih spojeva ima otopljenih u morskoj vodi. Znamenita su nalazišta bromovih spojeva u Stassfurtu u Njemačkoj, gdje se nalazi iznad slojeva obične soli. Tu ima osobito spojeva broma s kalijem ili magnezijem (bromkarnalit $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$). Spojevi joda s natrijem ili magnezijem nalaze se također otopljeni u morskoj vodi, a odatle dolaze i u morske biljke i životinje. U nepreređenoj (sirovoj) čilskoj salitri ima 0,1% jodova spoja, koji ima sastav $NaJO_3$ (natrijev jodat). Ima ga i u nekim rudnim vrelima, kod nas na pr. u Lipiku. I u našem tielu ima joda u jednom organskom spoju u žliezdi štitnjači, koja se nalazi pod grlom. Najrazšireniji fluorov spoj je mineral fluorit (kalcijev fluorid: CaF_2). Osim njega važan je kriolit, Na_3AlF_6.

Dobivanje i svojstva fluora. Fluor je prvi dobio u elementarnom stanju 1886. god. francuzki kemičar Henri Moissan (1852.—1907.) elektrolizom fluorovodika (HF) u platinskoj posudi. Danas se dobiva elektrolizom suhog raztaljenog kalijeva bifluorida KHF_2 u posudama od magnezijeva oksida i s elektrodama od grafita kod 250° C.

Fluor je zelenkasti plin i jako zagušljiv. On je najaktivnije počelo. S vodikom se spaja kod obične temperature već i u tami uz priličnu eksploziju u fluorovodik: HF. Mnoga se počela u njemu zapale. Djeluje i na mnoge spojeve. Nema praktične upotrebe.

Dobivanje klora. Klor je odkrio Scheele 1774. god. Na veliko se dobiva elektrolizom natrijeva klorida. U laboratorijima i za pokuse dobiva se iz solne kiseline. To je vodena raztopina plina klorovodika. HCl. Oksidacijom pomoću prikladnog oksidacionog sredstva oduzme se tom spoju vodik, pa ostane klor:

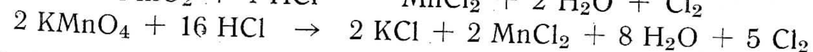


$$2\,HCl + O \rightarrow H_2O + Cl_2$$

Kao oksidaciono sredstvo može se uzeti piroluzit (manganov dioksid, MnO_2) ili hipermangan (kalijev permanganat, $KMnO_4$). Jednačbe za ta dva procesa su ove:



$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$



$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

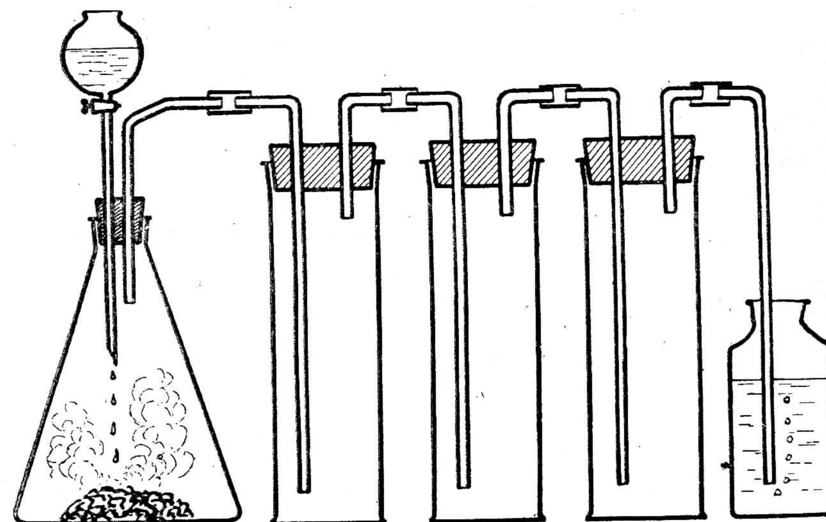
P. 68. U kušalicu metnemo malo piroluzita ili hipermangana i nalijemo solne kiseline. Odmah se razvija žuto-zeleni plin, koji draži na kašalj. Treba ga se čuvati, jer djeluje otrovno. Žuto-zelena boja se bolje vidi, ako iza kušalice držimo komad bielog papira.

P. 69. Ako hoćemo dobiti malo više klora, onda uzmemo staklenu bocu, metnemo na dno piroluzita ili hipermangana i začepimo je čepom od pluta, koji ima dvije rupe. Kroz jednu prolazi ciev staklenog lievka, koja se može zatvoriti pipcem, a kroz drugu prolazi odvodna ciev. Odvodnu ciev spojimo pomoću kratke kaučukove cievi s drugom cievi, koja vodi do dna staklenog valjka. Taj valjak začepljen je i iz njega vodi opet staklena ciev u drugi valjak. Tako se može nekoliko valjaka za redom metnuti. Na kraju se odvodna ciev metne u posudu s vodom (sl. 51.). U lievak nalijemo solne kiseline i pustimo, da polagano kaplje u bocu. Razvija se klor, koji prelazi u prvi valjak, pa poslije u drugi i tako redom. Kad su valjci napunjeni, razstavimo sve, pokrijemo valjke staklenim pločicama, a bocu i cievi izperemo vodom.

Svojstva klora. *P. 70.* U žličici ugrijemo komadić natrija i spustimo u posudu s klorom. Natrij izgori žutim plamenom i nastane bieli prašak slana okusa (sl. 52.). Natrij se spojio s klorom u natrijev klorid, a to je obična sol:

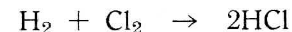


$$Na + Cl \rightarrow NaCl.$$



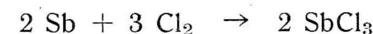
Sl. 51. *Dobivanje klora*

P. 71. U boci za razvijanje plinova razvijamo vodik, na kraju odvodne cievi ga zapalimo i unesemo tu ciev u posudu s klorom. Vodik i dalje gori u kloru, samo sad se više ne spaja s kisikom iz zraka, nego s klorom u spoj klorovodik (sl. 52.). Vlažni lakmus pocrveni u parama klorovodika.



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

P. 72. Ugrijemo malo antimonova (stibijeva) praha u željeznoj žličici i sipamo ga u posudu s klorom. Elementarni antimon (stibij) se zapali spajajući se s klorom u antimonov (stibijev) klorid (sl. 52.):



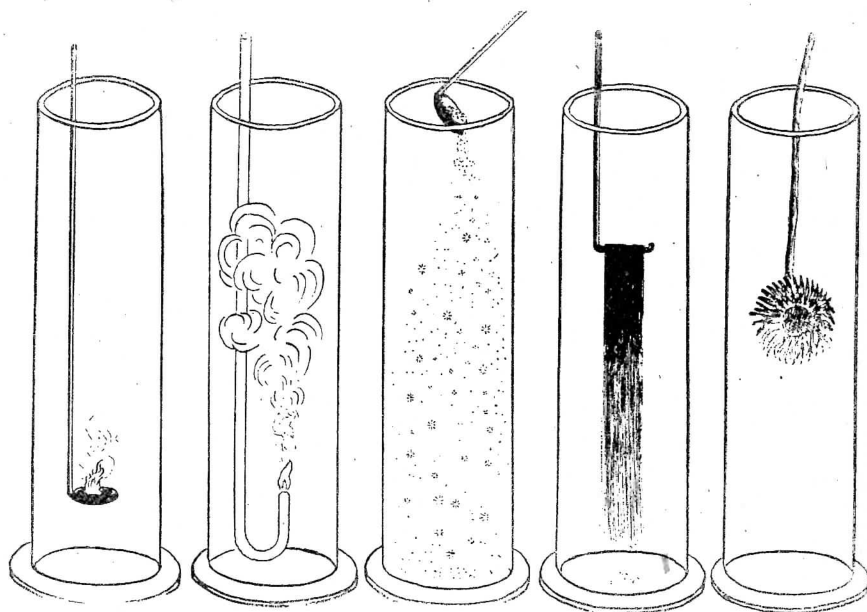
$$2\,Sb + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,SbCl_3$$

P. 73. U jednu posudu s klorom unesemo tanki listić bakra ili lažne pozlate, koja se sastoji od slitine (legure) bakra i cinka. I bakar se spaja s klorom (sl. 52.).

P. 74. U jednu posudu s klorom metnemo kakav šareni cviet, koji smo malo navlažili (sl. 52.). Nakon nekoga vremena izbliedi boja cvieta.

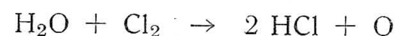
Klor je plinovito počelo žućkasto-zelene boje. Zagušljiv je i otrovan, izaziva kašalj, bacanje krvi iz pluća (jer ih razdere) i smrt. Litra klora težka je 3,17 g. Ako ga kod pokusa malo više udahnemo, dobro je udisati pare alkohola ili terpentinskog ulja, pa će se smanjiti štetno djelovanje. Klor se vrlo rado i naglo spaja s drugim počelima, a često i uz pojavu svjetlosti i topline.

Klorna voda. U onoj zadnjoj boci kod priređivanja klora otopio se klor u vodi. Takva se raztopina zove klorna voda.



Sl. 52. *Pokusi s klorom: spajanje natrija s klorom, gorenje vodika u kloru, spajanje antimona s klorom, spajanje bakrene legure s klorom i izbjeljivanje cvieta u kloru*

P. 75. Malo klorne vode ulijemo u raztopinu lakmusa, pa se ta raztopina odbojadiše, izgubi boju. Isto i raztopina hipermangana, kojoj je dodano malo H_2SO_4. Klor ima velik afinitet prema vodiku, pa ga uzima iz vode, a kisik se pri tom oslobodi. Takav kisik djeluje jako oksidaciono, jer se nalazi u atomskom stanju (status nascendi!), zato kažemo, da klor može poslužiti posredno i kao oksidaciono sredstvo:

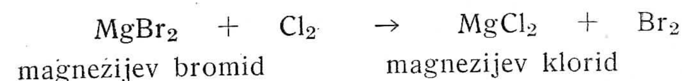


$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + O$$

Upotreba klora. Klor se upotrebljava za izbjeljivanje lanenih, pamučnih i konopljinih tkanina i celuloze iz drveta. Vuna i svila (animalno podrietlo!) ne smije se klorom izbjeljivati, jer ih uništava, nego sumpornim dioksidom ili vodikovim peroksidom. Klor se upotrebljava i kao sredstvo za dezinfekciju, njim se čisti u mnogim gradovima voda za piće. U ratu se klor upotrebljavao kao zagušljivi plin. Poslije je zamienjen jačim sredstvima. U trgovinu dolazi kao klorno vapno, koje se dobiva uvođenjem klora u gašeno vapno. Na veliko se klor razpačava u željeznim bocama pod velikim tlakom. Klor u suhom stanju ne djeluje na željezo, a ni na mnoge druge tvari.

P. 76. Uzmu se dva jednaka staklena valjka, u jedan metnemo na dno koncentriranu H_2SO_4, a u drugu vode, napunimo oba klorom i začepimo čepovima, na kojima vise lakmusovi papiri. Odbojadiše se samo onaj papir, koji je u valjku s vodom. Samo vlažni klor odbojadiše (sl. 53.).

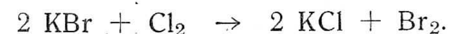
Dobivanje broma. Brom je odkrio francuzki kemičar Antoine Jêrome Balard (1802.—1876.) godine 1826. Brom se dobiva uvođenjem klora u vodenu raztopinu bromovih spojeva (Stassfurtske soli). Klor ima veći afinitet prema kovinama nego brom, zato klor iztiskuje brom iz njegovih spojeva:



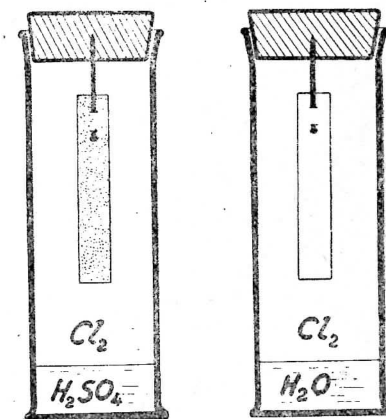
$$MgBr_2 + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + Br_2$$

magnezijev bromid — magnezijev klorid

P. 77. U kušalicu nalijemo malo razrieđene otopine kalijeva bromida i dodamo malo klorne vode. Otopina se obojadiše svietlosmeđe. Klor je iztisnuo brom. Ako u kušalicu nalijemo malo kloroforma (ili ugljičnog disulfida) i promućkamo, onda ta tekućina padne na dno, jer je teža od vode, i pokupi sav iztisnuti brom, jer ga bolje otapa nego voda. Sad je u kušalici liepo smeđe obojen donji sloj tekućine.



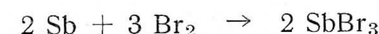
$$2\,KBr + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + Br_2.$$



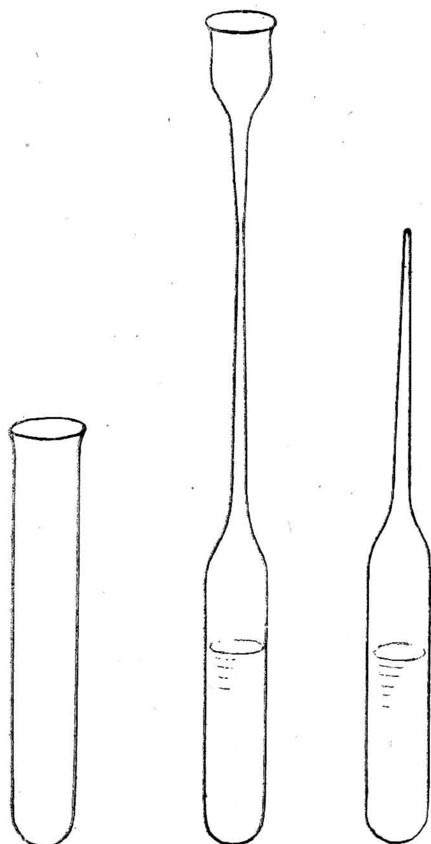
Sl. 53. *Vlažni klor odbojadiše, a suhi ne odbojadiše*

Svojstva i upotreba broma. Brom je crveno-smeđa tekućina, lako se izparuje i pare su mu zagušljiva mirisa i otrovne. Ima velik afinitet prema drugim počelima. Treba ga čuvati u osobito dobro zatvorenim posudama. Najbolje je uzeti jednu kušalicu, pa je ugrijati na jakom plameniku i razvući tako, da nastane lievak od gornjeg diela epruvete, zatim tanko dugačko grlo i donji dio. Sad se brom ulije u kušalicu, pa se grlo zatali i pri tom odpadne lievak. U takvoj a m p u l i je brom savršeno zatvoren, pa ne može škoditi. Kad uztreba broma, odreže se mali dio grla i izlije, a zatim opet grlo zatali (sl. 54.). Brom se upotrebljava za oksidacije, za dezinfekciju, za pravljenje spojeva važnih u medicini, bojadisarstvu i fotografiji.

P. 78. Izlijemo malo broma u jednu kušalicu i učvrstimo je u stalak. Kad sipamo malo antimonova (stibijeva) praška, oba se počela spajaju uz pojavu svjetlosti tvoreći antimonov bromid:

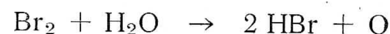


$$2\,Sb + 3\,Br_2 \rightarrow 2\,SbBr_3$$



Sl. 54. *Pravljenje ampule za brom*

P. 79. Uzmemo 100 ccm vode i dodamo par kapi broma. Brom se otapa, i to je b r o m n a v o d a. Kao i klor, tako i brom razlaže vodu tvoreći bromovodik i oslobađajući nascentni kisik, pa zato i bromna voda može služiti kao oksidaciono sredstvo:



$$Br_2 + H_2O \rightarrow 2\,HBr + O$$

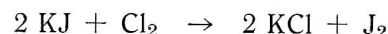
P. 80. U kušalicu nalijemo malo bromne vode i metnemo praškastog cinka, pa mućkamo. Bromna voda izgubi boju, jer se brom spaja s cinkom u cinkov bromid:



$$Zn + Br_2 \rightarrow ZnBr_2$$

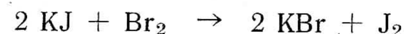
Dobivanje joda. Jod je 1811. g. odkrio francuzki kemičar Bernard Courtois (1777.—1838.). Dobiva se iz pepela morskih biljaka tako, da se taj pepeo pomieša sa sumpornom kiselinom i manganovim dioksidom i grije. Većinom se danas dobiva kod čišćenja sirove čilske salitre.

P. 81. U otopinu kalijeva jodida uvodimo klor. Jod se iztiskuje. Ako se metne kloroform, liepo se otapa u njemu ljubičastom bojom.



$$2\,KJ + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + J_2$$

P. 82. Jod se može iztisnuti i bromom tako, da u otopinu kalijeva jodida nalijemo bromne vode.



$$2\,KJ + Br_2 \rightarrow 2\,KBr + J_2$$

Afinitet halogenih elemenata prema kovinama opada u nizu F, Cl, Br, J.

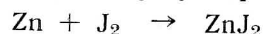
Svojstva i upotreba joda. Jod je kod obične temperature krut. To su listići tamno-crvene boje, koji mirišu neugodno i oboje kožu. Izparuje se već kod obične temperature. Sličan je kloru i bromu, samo mu je afinitet prema vodiku i kovinama slabiji, a prema kisiku jači nego kod njih.

P. 83. Učvrstimo suhu kušalicu u stalku, pustimo na dno komadić fosfora, a na njega listić joda. Ta dva počela spajaju se uz pojavu plamena u fosforni jodid:



$$P + 3\,J \rightarrow PJ_3$$

P. 84. U suhu kušalicu metnemo malo joda i cinkova praška. Kad se kapne kap vode, spoje se uz razvijanje topline u cinkov jodid.



$$Zn + J_2 \rightarrow ZnJ_2$$

P. 85. U kušalicu nalijemo malo ugljičnog disulfida (ili kloroforma), onda polako vode i na to etera. Tako dobijemo tri sloja. Spustimo listić joda u kušalicu. Ugljični disulfid postane ljubičast, voda slabo žuta, a eter smeđ. Jod se u vodi malo raztapa žućkastom bojom, bolje u ostalim otapalima, tako u alkoholu i u eteru smeđom bojom, u kloroformu, benzolu i ugljičnom disulfidu ljubičastom bojom. Jod se lako otapa u vodenoj otopini kalijeva jodida (KJ).

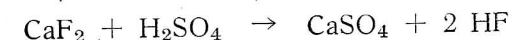
P. 86. Malo škroba razmutimo u vodi i tome dodamo vrele vode, pa će nastati otopina škroba. Ako u tu otopinu metnemo kap otopine joda u KJ, nastaje tamnomodra boja. Jod nam može poslužiti kao dokaz, da ima negdje škroba, a škrob opet, da li ima negdje joda. Jod je reagens na škrob, a škrob je reagens na jod.

P. 87. Na komadić kruha ili krumpira metnemo kap otopine joda u KJ, pa nastane tamnomodra, gotovo crna boja.

P. 88. Metnemo listić joda u suhu kušalicu i grijemo je. Jod prelazi u ljubičaste pare, a na hladnijim mjestima kušalice uhvate se te pare kao kruti jod, sublimiraju se. Jodove pare su otrovne!

P. 89. Listić joda metnemo u malo alkohola, pa se raztopi smeđom bojom. U medicini se upotrebljava 10%-na takva otopina za mazanje ozljeda i zove se j o d o v a t i n k t u r a.

Fluorovodik, HF. *P. 90.* U posudu od olova metne se malo kalcijeva fluorida, prelije sumpornom kiselinom i malo ugrije. Posuda se poklopi staklenom pločicom, koju smo prelili bili raztaljenim parafinom ili voskom i, kad se vosak ohladio, urezali kakvo slovo oštrim kovinskim šiljkom. Razvija se zagušljiv plin, fluorovodik, dolazi do stakla na tim mjestima i izgrize ga. Kad vosak s pločice ostružemo, ostane na staklu izgriženo slovo.



$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

Fluorovodik je vrlo hlapljiva (vrel. 19,6° C) i jako otrovna bezbojna tekućina. Zato ne treba udisati njegove pare, jer mogu usmrtiti. Raztapa se lako u vodi i to je onda fluorovodična kiselina. Izjeda staklo i porculan i zato se upotrebljava za pisanje i šaranje po staklu. Čuva se u posudama od platine ili gutaperke.

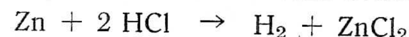
Klorovodik, HCl. *P. 91.* U kušalicu metnemo malo soli i nalijemo malo sumporne kiseline. Razvija se bezbojan, bockav i zagušljiv plin, koji se puši na zraku. Puši se zato, jer privlači vodene pare, pa nastaju prezasićene pare solne kiseline, koje se izlučuju kao magla. To je plinoviti spoj klora i vodika, klorovodik, koji nastaje i neposrednim spajanjem obaju plinova na sunčanom svietlu (fotosinteza!). Reakciju između soli i H_2SO_4 možemo prikazati jednačbom:



$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Voda željno upija klorovodik, on se u njoj lako topi. Jedna litra vode kod 20° C upija 450 l klorovodika. Vodena otopina ima kiseo okus i oboji lakmus crveno. To je k l o r o v o d i č n a ili s o l n a k i s e l i n a. Ona se mnogo upotrebljava u veleobrtu, pa se proizvodi na veliko. U trgovinama se prodaje t. zv. tehnička solna kiselina sa 32—38% klorovodika. I u kućanstvu je upotrebljavaju kod čišćenja posuda i uređaja od kamenine. Treba jako paziti, da ne dođe do kakve nesreće, jer djeluje jako izgrizajući.

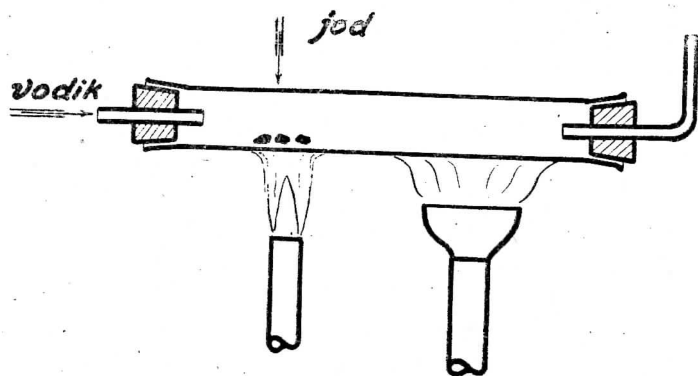
P. 92. U kušalicu metnemo malo solne kiseline i komadić cinka. Izlazi vodik, a cink se raztapa. Izparivanjem otopine možemo dobiti bielu, soli sličnu tvar, cinkov klorid. Proces se može ovako prikazati:



$$Zn + 2\,HCl \rightarrow H_2 + ZnCl_2$$

Cink je iztisnuo dva atoma vodika i spojio se s dva atoma klora u cinkov klorid. Cink je dvovalentan. U solnoj kiselini raztapaju se mnoge kovine, koje pri tom iz nje iztiskuju vodik, i spajaju se s preostalim klorom u spojeve, koje zovemo kloridi.

Bromovodik, HBr. *P. 93.* Vodimo vodik kroz izpiralicu, u kojoj ima nešto broma. Kad se sav zrak iztjera, može se na izlaznoj cievi zapaliti vodik, a da ne nastane eksplozija. Iz plamena se diže bezbojni zagušljivi plin, koji se puši na zraku kao i klorovodik. Ako vlažni lakmusov papir držimo u parama, pocrveni. To je bromovodik. On se može raztopiti u vodi i daje bromovodičnu kiselinu. Iztiskivanjem vodika iz bromovodične kiseline pomoću kovina dobiju se spojevi, koji se zovu bromidi. Bromidi se upotrebljavaju u medicini i fotografiji.



Sl. 55. *Dobivanje jodovodika*

Jodovodik, HJ. *P. 94.* U ciev metnemo malo joda i vodimo preko njega vodik. Ciev grijemo na mjestu između joda i završetka cievi. Sad malo ugrijemo jod. Izlazi plin, koji se puši. To je jodovodik. Vlažan lakmusov papir pocrveni. Ako se prejako grije, onda izlaze jodove pare, jer se jodovodik razpada (sl. 55.).

Vodena otopina jodovodika zove se jodovodična kiselina. Ona djeluje reduktivno, jer se zagrijavanjem razpada na jod i na vodik, koji u nascentnom stanju djeluje reducirajući. Takvo razpadanje zove se t e r m i j s k a d i s o c i a c i j a.

Halogena počela. Počela fluor, klor, brom i jod zovu se halogena počela, jer se s kovinama neposredno spajaju u spojeve, koji su slični kuhinjskoj soli (grč. hals = sol, genan = stvarati). Oni su u mnogim svojstvima slični.

Vježbe: 1. Iz čega nastaje klorovodik u želudčanom soku? 2. Kako se tumači izbjeljivanje pomoću klora? 3. Da li je uviek gorenje ujedno i oksidacija? 4. Pokušaj procieniti potrošak kuhinjske soli kod svoje kuće za godinu dana? 5. Vrhnje često patvore tako, da u njega meću brašna (škrob). Kako bi se o tome osvjedočili?

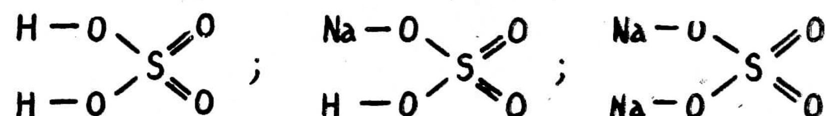
KISELINE, BAZE I SOLI

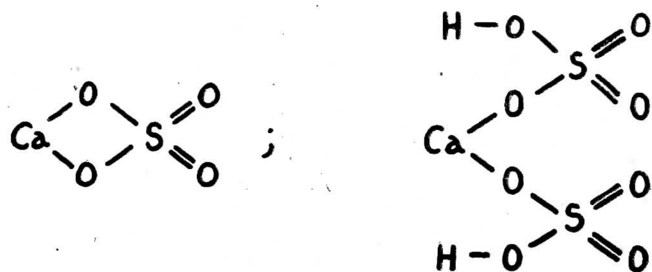
Kiseline i soli. Do sada smo proučili ove kiseline: H_2SO_3, H_2SO_4, H_2S, HF, HCl, HBr, HJ. U svim tim kiselinama ima vodika. Vidjeli smo iz nekih pokusa, da se taj vodik može zamieniti kovinom, kad se njom djeluje na kiselinu. Pri tom nastaju spojevi, koji su slični soli. Te spojeve i zovemo solima. Kod svake kiseline razlikujemo dva diela: vodikove atome i k i s e l i n s k i o s t a t a k (= SO_3, = SO_4, = S, — F, — Cl, — Br, — J). Prema broju vodikovih atoma, koji se dadu zamieniti atomima kovina, zovemo kiseline: jedno-, dvo-, tro- i višebazičnim. HCl je jednobazična, H_2SO_4 dvobazična kiselina, H_3PO_4, fosforna kiselina, trobazična. Kod jednobazičnih kiselina ima samo jedan niz soli, kod dvobazičnih ima dva niza soli, kod trobazičnih tri i. t. d. Kod dvobazičnih kiselina može se kovinom zamieniti u molekuli ili samo jedan atom ili obadva atoma. Ako se samo jedan atom zamieni, onda se takve soli zovu kisele, jer njihova vodena otopina djeluje još na lakmus. Ako se oba atoma zamiene kovinom, onda su to neutralne soli. Kod trobazičnih kiselina ima dva niza kiselih soli i jedan niz neutralnih. Kod svake kiseline ima poseban naziv za njene soli. U tabeli vidimo nazive:

Ime kiseline	formula	naziv soli
Klorovodična	HCl	kloridi
Hipoklorasta	HClO	hipokloriti
Klorasta	$HClO_2$	kloriti
Klorna	$HClO_3$	klorati
Perklorna	$HClO_4$	perklorati
Fluorovodična	HF	fluoridi
Bromovodična	HBr	bromidi
Bromna	$HBrO_3$	bromati
Jodovodična	HJ	jodidi
Jodna	HJO_3	jodati
Sumporovodična	H_2S	sulfidi
Sumporasta	H_2SO_3	sulfiti
Sumporna	H_2SO_4	sulfati

Tako su:

NaCl	=	natrijev klorid
KBr	=	kalijev bromid
$ZnCl_2$	=	cinkov klorid
$NaHSO_4$	=	natrijev kiseli sulfat (hidrosulfat) ili mononatrijev sulfat
Na_2SO_4	=	natrijev sulfat (neutralni) ili dinatrijev sulfat
$CaSO_4$	=	kalcijev sulfat (neutralni)
$Ca(HSO_4)_2$	=	kalcijev kiseli sulfat (hidrosulfat)

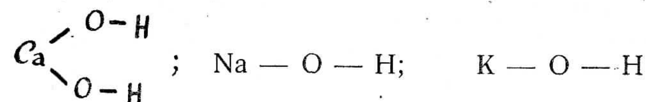




Koliko se atoma kovine i koliko ostataka kiseline spaja u jednu molekulu, ovisi o valenciji te kovine i valenciji kiselinskog ostatka.

Baze. Baze ili lužine imaju hidroksilnu (—O—H) skupinu vezanu na kovinu. Prema broju hidroksilnih skupina imamo jedno-, dvo- i višekisele baze.

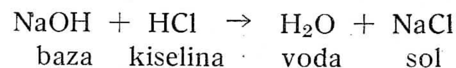
NaOH, natrijev hidroksid, jednokisela baza,
KOH kalijev hidroksid, jednokisela baza,
$Ca(OH)_2$, kalcijev hidroksid, dvokisela baza



; Na — O — H; K — O — H

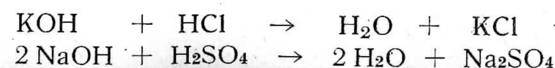
Neutralizacija. *P. 95.* Vodenoj otopini natrijeva hidroksida, koju smo lakmusom obojili modro, dodajemo malo po malo solne kiseline i miešamo. U jednom će trenutku modra boja prieći u ljubičastu. To znači, da u tom trenutku ne djeluje na lakmus ni baza ni kiselina. Ta otopina nije ni lužnata, ni kisela, mi je zovemo neutralnom. Baza i kiselina su se neutralizirale, one su si međusobno uništile svoja bazična i kisela svojstva. Ako se sada doda samo kap solne kiseline, otopina će pocrveniti, a ako se doda kap lužine, onda će pomodriti. Kod neutralizacije se ugrijala tekućina i čitava posuda.

P. 96. Izlijemo neutralnu tekućinu u porculansku zdjelicu i izparimo je do suha. Preostaje biela tvar, malo obojena lakmusom. Ako je kušamo, vidimo, da je to obična sol. Neutralizacijom je postala sol:



$$\underset{\text{baza}}{NaOH} + \underset{\text{kiselina}}{HCl} \rightarrow \underset{\text{voda}}{H_2O} + \underset{\text{sol}}{NaCl}$$

Tako mogu reagirati i ostale baze i kiseline međusobno i neutralizirati se. Uviek nastane iz baze i kiseline voda i sol.



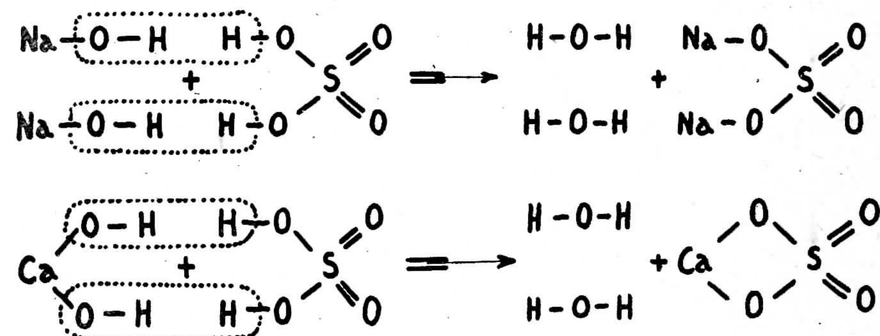
$$KOH + HCl \rightarrow H_2O + KCl$$
$$2\,NaOH + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + Na_2SO_4$$

Za neutralizaciju jedne molekule dvobazične kiseline, potrebne su dvie molekule neke jednokisele baze. Ako uzmemo dvokiselu bazu, onda treba samo jedna molekula:



$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + CaSO_4$$

Strukturnim formulama dade se to liepo prikazati:



Volumetrija. Iz jednačbi za neutralizacije vidimo, da i tu postoje točni utezni odnosi. To je našao Niemac Jeremija Richter već prije, nego što su postavljeni zakoni stalnih i umnoženih uteznih omjera, i objavio je to od 1792.—1794. u svojoj »Stehiometriji«. On je uveo taj naziv u kemiju i pod njim razumievao »vještinu mjerenja kemijskih počela«.

Jedan mol ili 40 g NaOH neutralizira se 1 molom ili 36,5 g HCl. Jedan mol ili 98 g H_2SO_4 treba za neutralizaciju 2 mola ili 2 · 40 g NaOH, dakle, 1 mol NaOH (40 g) i ½ mola (= 1 gramekvivalent ili val) H_2SO_4 $\frac{98}{2}$ = 49 g) su ekvivalentni. Kod višebazičnih kiselina (i višekiselih baza) nisu identični jedan val i jedan mol.

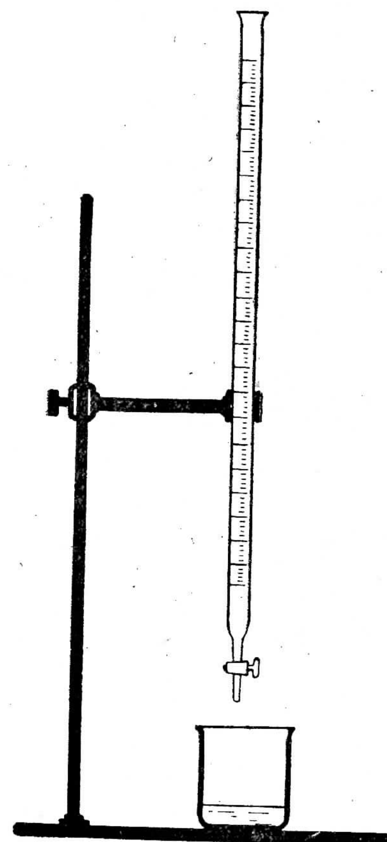
Spoj	1 mol	1 val
HCl	36,5 g	36,5 g
HNO_3	63,0 g	63,0 g
KOH	56,1 g	56,1 g
NaOH	40,0 g	40,0 g
H_2SO_4	98,0 g	49,0 g
$Ca(OH)_2$	74,0 g	37,0 g
H_3PO_4	98,0 g	32,7 g
NaCl	58,0 g	58,0 g

Kad se 1 gramekvivalent (val) jednog kemijskog spoja otopi u toliko vode, da se dobije točno 1 l otopine, onda je to t. zv. n o r m a l n a o t o p i n a. Označuje se to malim slovom n izpred formule. Na pr. n- HCl je solna kiselina, koja u 1 litri ima 36,5 g klorovodika ili u 1 ccm ima 0,0365 g klorovodika. n-NaOH ima u 1 l 40 g NaOH ili u 1 ccm 0,040 g NaOH. Kad se pomiešaju jednake količine normalne natrijeve lužine i normalne solne kiseline, mora nastati podpuna neutralizacija.

Na tom se osniva volumetrijska analiza (volumetrija), kod koje se prema utrošenom obujmu otopine poznate koncentracije određuje sadržaj tvari u nekoj otopini. To je jedna vrsta kvantitativne kemijske analize. Druga se zove g r a v i m e t r i j s k a i kod nje se važe.

Osim normalnih otopina upotrebljavaju se i polunormalne, decinormalne i t. d.

$$\left(\frac{n}{2} - HCl;\ \frac{n}{10} - HCl \text{ ili } \frac{1}{2}n - HCl;\ \frac{1}{10}n - HCl \text{ ili } 0{,}5n - HCl;\ 0{,}1n - HCl\right)$$



Sl. 56. *Bireta*

Za svaku takvu otopinu znamo koliko grama ima kiseline, baze ili soli u svakom kubnom centimetru. Kad za neko volumetrijsko mjerenje potrošimo određeni broj ccm, onda znamo i koliko smo u tom obujmu potrošili otopljene tvari, pa lako izračunamo sadržaj tvari u otopini, koju iztražujemo. Taj se postupak zove t i t r a c i j a. Titar nam znači normalnost neke otopine.

Da saznamo točno granicu neke reakcije, moramo imati neko pomoćno sredstvo. To se sredstvo zove i n d i k a t o r. Takav je indikator lakmus. Mjesto njega upotrebljava se obično i fenolftalein (kiselo: bezbojan, lužnato: crven) i metiloranž (kiselo: crven; bazično: žut).

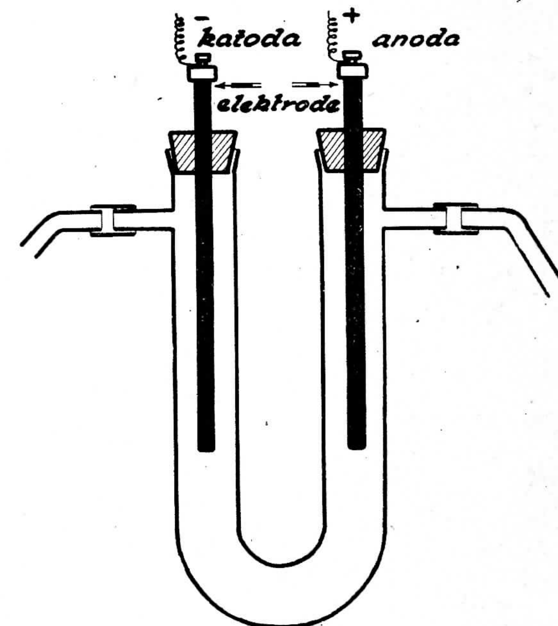
P. 97. Pipetom izmjerimo točno 10 ccm nepoznate otopine NaOH, metnemo je u čašu. U biretu (sl. 56.) metnemo n-HCl otopinu. U NaOH otopinu metnemo indikator i puštamo kap po kap kiseline iz birete, miešamo i gledamo na promjenu indikatora, dok ne bude neutralno. Pročitamo, koliko smo potrošili n-HCl. Na pr. 11 ccm. U tih 11 ccm ima 0,011 mola HCl, dakle toliko ima i mola NaOH u 10 ccm NaOH, koje smo uzeli. To znači 0-011 · 40 = 0,440 g NaOH u onih 10 ccm.

Vježbe: 1. Napiši jednačbu neutralizacije KOH i HBr. 2. Isto za $Ca(OH)_2$ i H_2SO_3. 3. Izračunaj mol i val za HBr, HF, HJ, H_2S, H_2SO_3!

ELEKTROKEMIJA

Elektroliza i elektroliti. Kiseline, baze i soli bolje ćemo proučiti, kad upoznamo djelovanje električne struje na njihove vodene otopine.

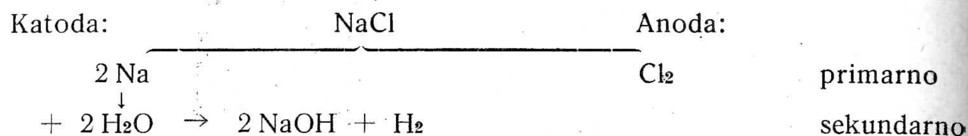
P. 98. Za pokuse s električnom strujom uzmemo staklenu ciev u obliku slova U. Ciev je začepljena čepovima, kroz koje prolaze dva štapića od ugljena ili dvie žice od platine, koje na kraju imaju pločicu. Plinovi, koji nastaju, odvode se na cjevčice sa strane. Da se ne ugrije ciev previše, metne se u vodu. Ugljeni stapići ili platinske pločice zovu se elektrode (grč. hodós = put), katoda je negativni pol, a anoda pozitivni (grč. kata = dolje, ana = gore) (sl. 57.). U ciev metnemo najprije destilirane vode, a zatim redom vodene otopine alkohola, etera, šećera, karbamida, solne kiseline, sumporne kiseline, cinkova klorida, bakrenog sulfata i natrijeve lužine i puštamo istosmjernu električnu struju (6 volta, uključimo voltmetar). Ustanovimo, da samo vodene otopine kiseline, baza i soli vode električnu struju. Čista voda i otopine alkohola, etera i karbamida ne vode električnu struju. Po priedlogu englezkog fizičara i kemičara Michaela Faradaya (1791.—1867.) zovu se tvari, koje vode struju, e l e k t r o l i t i. Kemijsko pretvaranje, koje se s njima dešava, zove se e l e k t r o l i z a. Kovinski vodiči i elektrode vode struju bez kemijskih promjena. Posljedke pokusa možemo napisati pregledno u tabeli:



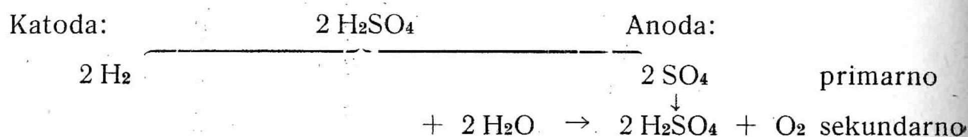
Sl. 57. *Aparat za elektrolizu*

Iz vodene otopine	na katodi	na anodi
HCl	razvija se H_2	razvija se Cl_2
$ZnCl_2$	taloži se Zn	razvija se Cl_2
NaCl	razvija se H_2 i stvara NaOH	razvija se Cl_2
H_2SO_4	razvija se H_2	razvija se O_2
$CuSO_4$	taloži se Cu	razvija se O_2
NaOH	razvija se H_2	razvija se O_2

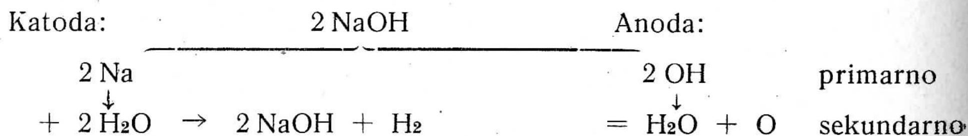
Elektrolizom razstavljaju se spojevi. Solna kiselina razstavi se na vodik, koji se izlučuje na katodi, i klor, koji se izlučuje na anodi. Kod cinkova klorida izlučuje se cink na katodi, a klor opet na anodi. Kod natrijeva klorida na prvi pogled izgleda, da se ne ponaša slično, jer se na anodi dobiva vodik i NaOH. I tu se najprije izlučuje kovina (natrij), ali on odmah reagira s vodom i tako nastane NaOH i vodik. To je s e k u n d a r n i proces:



Kod sumporne kiseline isto postoji sekundarni proces (uzimamo platinske elektrode):

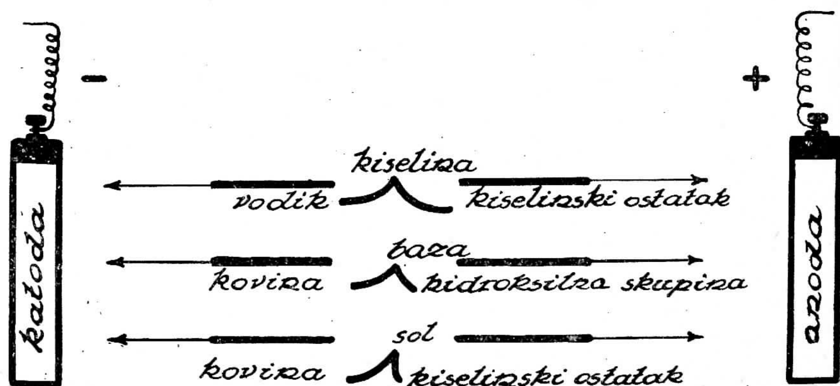


Kod natrijeve lužine:



Ovdje se sekundarni proces odvija i na katodi i na anodi.

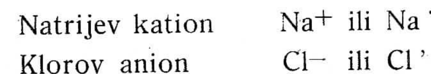
Električna struja razstavlja dakle kiseline u vodik i kiselinski ostatak, baze u kovinu i hidroksilnu skupinu, a soli u kovinu i kiselinski ostatak (sl. 58.). To se razstavljanje zove e l e k t r o l i t i č k a d i s o c i a c i j a.



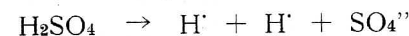
Sl. 58. *Prikaz elektrolitičke disociacije*

Teorija iona. Razjašnjenje za ove pojave dao je god. 1884. švedski prirodoslovac Svante Arrhenius (1859.—1927.) hipotezom elektrolitičke disociacije. Već je god. 1817. Berzelius držao, da su kemijski spojevi izgrađeni iz električki protivno nabijenih sastavnih dielova. Arrhenius uzima, da se jedan dio molekula elektrolita već kod otapanja u vodi (bez djelovanja električne struje) razpada u električki nabijene čestice, koje se slobodno gibaju. Nazvao ih je ionima (grč. ion = putnik, ime potječe od Faradaya). Ioni su dakle atomi ili atomske skupine s električnim nabojem. Molekula se razpada na pozitivno i negativno nabijene ione i to je elektrolitička disociacija. Zbroj naboja pozitivnih iona nastalih iz jedne molekule jednaka je zbroju naboja istodobno nastalih negativnih iona te molekule. Zato je otopina elektrolita prema vani električki neutralna. Kod elektrolize privlače ione protivno nabijene elektrode, ioni putuju do elektroda i tamo izpražnjuju električni naboj. I o n i, k o j i p u t u j u n a n e g a t i v n i p o l, k a t o d u, n a b i j e n i s u p o z i t i v n o i z o v u s e k a t i o n i, a i o n i, k o j i p u t u j u n a p o z i t i v n i p o l, a n o d u, n a b i j e n i s u n e g a t i v n o i z o v u s e a n i o n i.

Natrijev klorid razpada se na dva iona, na ion natrija i ion klora. Budući da ion natrija putuje na katodu, to je on kation, pozitivni ion, a ion klora putuje na anodu, pa je to anion, negativni ion. Označuju se tako, da se uz znak metne desno gore kod kationa znak plus ili točka, a kod aniona znak minus ili zarez.



Sumporna kiselina razpada se u tri iona, u dva vodikova kationa i u jedan SO_4 — anion, koji drži ravnotežu kationima i zato ima dva negativna naboja:



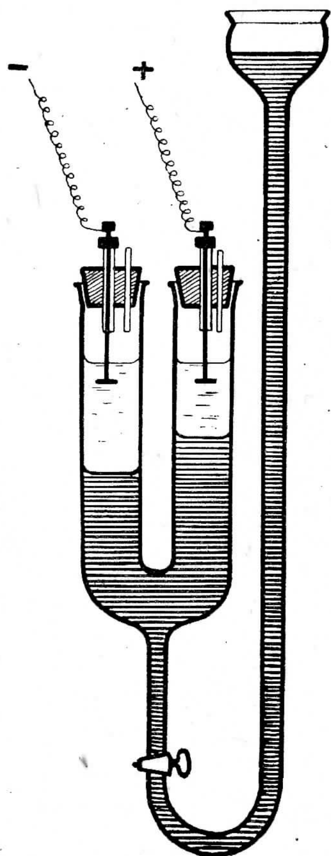
S v a k i a t o m i l i a t o m s k a s k u p i n a i m a t o l i k o n a b o j a, k o l i k o i m a v a l e n c i j a.

Na-ion ne djeluje na vodu, jer to nije sam Na-atom, nego Na-atom s pozitivnim nabojem. Ali čim se naboj neutralizira, djeluje na vodu. Tako je i kod ostalih iona. Klorov ion nema svojstva klorovih atoma, dokle god ima električni naboj.

Na temelju novih iztraživanja o atomima uzima se, da se atom sastoji od pozitivno nabijene jezgre ovijene elektronima (negativnim električnim česticama). Pozitivni naboj jezgre neutraliziran je negativnim nabojem ovoja. Pozitivni ioni nastaju, kad se od atoma, već prema njihovoj valenciji, odciepe jedan ili više negativnih elektrona, pa time postaju pozitivno nabijeni. Negativni ioni nastaju, kad takve oslobođene elektrone prime neutralni atomi. Označimo elektron znakom e, pa možemo pisati postanak iona ovako:



Kad se u otopinu nekog elektrolita (na pr. NaCl) metnu elektrode i pusti električna struja, onda će pozitivno nabijeni kation (na pr. $Na^{\cdot}$) putovati prema negativnom polu, katodi, primiti tamo elektron i postati neutralan atom, a negativno nabijeni anion (na pr. Cl') putuje prema pozitivnom polu, anodi, preda svoj elektron i postane neutralan.



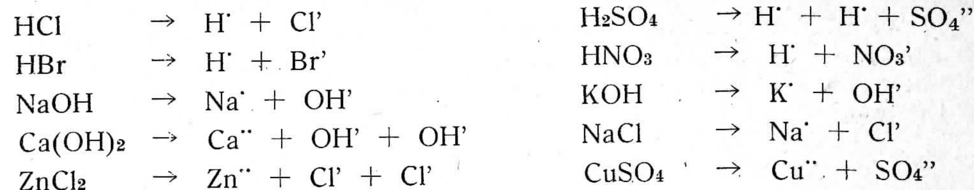
Sl. 59. *Sprava za putovanje iona*

Putovanje iona. *P. 99.* Kroz lievak na spravi na sl. 59. ulijemo 0,05%-nu otopinu kalijeva permanganata ($KMnO_4$), kojoj smo dodali karbamida (na 100 g $KMnO_4$ 5 g karbamida), da bude teža, i pustimo, da se digne do kraja kapilarne cievi, pa zatvorimo pipac. Sad oprezno nalijemo u jedan krak U-cievi 0,03%-nu otopinu kalijeva nitrata (KNO_3). Oprezno otvorimo pipac i pustimo, da se tekućina diže u vis dotle, dok se ne umoče u nju obje platinske elektrode, onda zatvorimo pipac. Sad je u spravi gornji sloj bezbojna otopina KNO_3, a donji ljubičasta otopina $KMnO_4$. Pustimo istosmjernu struju (40-110V). Poslije nekog vremena vidimo, da se ljubičasta otopina diže u onom kraku, gdje je anoda, a spušta u onom, gdje je katoda. KNO_3 se razpada u otopini u bezbojni kation $K^{\cdot}$ i bezbojni anion NO_3', a $KMnO_4$ se razpada u bezbojni kation $K^{\cdot}$ i ljubičasti anion MnO_4'. Kad se pusti struja, putuju bezbojni kationi na katodu, a neobojeni NO_3' i ljubičasti MnO_4' na anodu. Ako izmienimo polove, onda će se u drugom kraku dizati obojena otopina.

Mnogi ioni imaju određenu boju. Ako otopimo različite bakrene soli u dosta vode, dobijemo modre raztopine. Na pr. $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$. Modra boja potječe od bakrenih iona.

Kiseline, baze i soli. Počela koja u vodenim otopinama spojeva daju katione, zovu se e l e k t r o p o z i t i v n a počela; ona, koja daju anione, zovu se e l e k t r o n e g a t i v n a, a ona, koja daju u nekim prilikama katione, a u drugim anione, zovu se a m f o t e r n a. Katione daju vodik i kovine, a anione nekovine. Između kovina i nekovina nema oštre granice, nego postoji postupan prielaz (na pr. Al, As, Sb, Zn i t.d.).

Ako napišemo, kako se razpadaju spojevi, onda vidimo, što karakterizira kiseline, što baze, a što soli:


$HCl \rightarrow H^{\cdot} + Cl'$
$HBr \rightarrow H^{\cdot} + Br'$
$NaOH \rightarrow Na^{\cdot} + OH'$
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{\cdot\cdot} + OH' + OH'$
$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$
$H_2SO_4 \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_4''$
$HNO_3 \rightarrow H^{\cdot} + NO_3'$
$KOH \rightarrow K^{\cdot} + OH'$
$NaCl \rightarrow Na^{\cdot} + Cl'$
$CuSO_4 \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$

Vidimo, da otopine kiselina imaju uviek vodikove katione, a otopine baza hidroksilne anione. Soli nemaju ni vodikovih kationa ni hidroksilnih aniona, nego kovinski kation i anion kiselinskog ostatka. Sad možemo postaviti definiciju kiselina i baza ovako:

K i s e l i n e s u s p o j e v i, k o j i h v o d e n e o t o p i n e i m a j u v o d i k o v e k a t i o n e. B a z e s u s p o j e v i, k o j i h v o d e n e o t o p i n e i m a j u h i d r o k s i l n e (OH) a n i o n e.

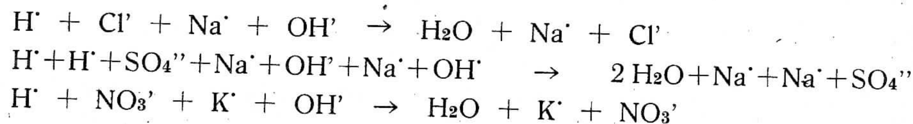
Stupanj disociacije elektrolita. *P. 100.* U spravu za elektrolizu metnemo redom najprije koncentriranu H_2SO_4, zatim 80%-nu H_2SO_4, pa 30%-nu H_2SO_4. Napetost treba da bude u sva tri slučaja jednaka (oko 40 V), a u krug struje uklopimo ampermetar. I razmak Pt- elektroda treba da je uviek jednak. Jakost struje raste s razrjeđenjem. Stupanj disociacije ovisan je o vrsti elektrolita, a raste s razrjeđenjem. U jako razrjeđenim otopinama sve su molekule disociirane.

P. 101. Isti pokus napravimo redom s normalnim otopinama solne, sumporne i octene kiseline. Jakost struje pada. Solna kiselina je najjače disociirana, zatim sumporna, a najslabije octena.

U sliedećoj tablici navedeno je, koliko je od 100 molekula disociirano molekula u $\frac{1}{10}$ normalnim otopinama različitih spojeva.

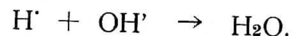
HCl	solna	kiselina	91	V i š e disociirane
HBr	bromovodična	„	90	kiseline (baze)
HNO_3	dušična	„	92	su j a č e kiseline (baze).
H_2SO_4	sumporna	„	58	
H_3PO_4	fosforna	„	26	
H_2CO_3	ugljična	„	0,17	
H_2S	sumporovodična	„	0,07	
H_3BO_3	borna	„	0,01	
CH_3COOH	octena	„	0,4	
NH_4OH			1,3	
NaOH			84	
KOH			89	
$Ba(OH)_2$			80	
$Ca(OH)_2$	(0,015 n)		90	
KCl			86	
KNO_3			83	
K_2SO_4			71	
$AgNO_3$			81	
$ZnSO_4$			39	
$CuSO_4$			22	

Ionske jednačbe. Ako jednačbe neutralizacije različitih kiselina i baza pišemo u ionskom obliku, vidimo, da se kod neutralizacije spajaju kationi vodika s anionima hidroksila u neutralne molekule vode, a ostali ioni ostaju.



$$H^{\cdot} + Cl^{\prime} + Na^{\cdot} + OH^{\prime} \rightarrow H_2O + Na^{\cdot} + Cl^{\prime}$$
$$H^{\cdot}+H^{\cdot}+SO_4^{\prime\prime}+Na^{\cdot}+OH^{\prime}+Na^{\cdot}+OH^{\prime} \rightarrow 2\,H_2O+Na^{\cdot}+Na^{\cdot}+SO_4^{\prime\prime}$$
$$H^{\cdot} + NO_3^{\prime} + K^{\cdot} + OH^{\prime} \rightarrow H_2O + K^{\cdot} + NO_3^{\prime}$$

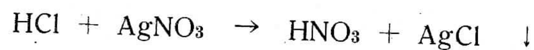
Tako se može neutralizacija bilo koje kiseline s bilo kojom bazom pisati ovako:



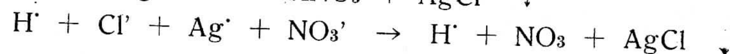
$$H^{\cdot} + OH^{\prime} \rightarrow H_2O.$$

Kad se u otopini nađu zajedno ioni, koji mogu načiniti nedisociirani spoj ili spoj, koji se slabo disociira u ione, to se ovi ioni međusobno spajaju neutralizirajući svoje naboje. Često se ovakve nedisociirane tvari talože u obliku taloga.

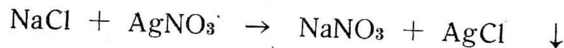
P. 102. Solnoj kiselini ili vodenoj otopini kojega klorida dodamo vodene otopine srebrnog nitrata. Uviek se taloži talog srebrnog klorida (taloženje je označeno strjelicom).



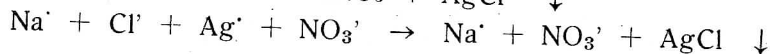
$$HCl + AgNO_3 \rightarrow HNO_3 + AgCl \downarrow$$



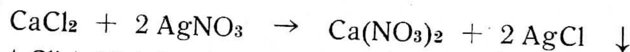
$$H^{\cdot} + Cl^{\prime} + Ag^{\cdot} + NO_3^{\prime} \rightarrow H^{\cdot} + NO_3 + AgCl \downarrow$$



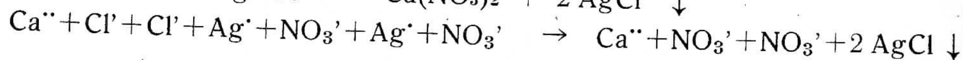
$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$$



$$Na^{\cdot} + Cl^{\prime} + Ag^{\cdot} + NO_3^{\prime} \rightarrow Na^{\cdot} + NO_3^{\prime} + AgCl \downarrow$$



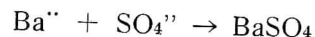
$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\,AgCl \downarrow$$



$$Ca^{\cdot\cdot}+Cl^{\prime}+Cl^{\prime}+Ag^{\cdot}+NO_3^{\prime}+Ag^{\cdot}+NO_3^{\prime} \rightarrow Ca^{\cdot\cdot}+NO_3^{\prime}+NO_3^{\prime}+2\,AgCl \downarrow$$

To se prikazuje ovako: $Ag^{\cdot} + Cl^{\prime} \rightarrow AgCl \downarrow$

Srebrni nitrat je na taj način postao reagens na $Cl^{\prime}$-ione i obrnuto s Cl-ionima mogu se dokazati u otopini $Ag^{\cdot}$-ioni. Te reakcije su vrlo osjetljive i u vrlo razrieđenim otopinama. Tako je isto barijev klorid reagens za $SO_4^{\prime\prime}$-ione:



$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4^{\prime\prime} \rightarrow BaSO_4$$

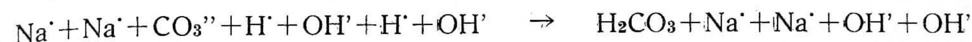
Stvara se uviek bieli netopivi talog barijeva sulfata.

Hidroliza. *P. 103.* Kušamo lakmusovim papirom vodene otopine KCl, Na_3SO_4 Na_2CO_3, Na_2SO_3, $ZnSO_4$ i $AlCl_3$. Prve dvie soli reagiraju neutralno, druge dvie bazično, a treće dvie kiselo.

Vodene otopine soli jakih kiselina i jakih baza reagiraju neutralno, soli slabih kiselina i jakih baza bazično, a soli jakih kiselina i slabih baza kiselo. Uzrok tome je t. zv. hidroliza ili hidrolitička disociacija.

Kako su točna mjerenja vodljivosti pokazala, razpadaju se i molekule vode u ione, doduše samo u vrlo maloj mjeri, jer od 10^7 molekula vode samo je jedna disociirana. Tako se voda može i dalje praktički računati u neelektrolite. Iz te minimalne disociacije dade se raztumačiti

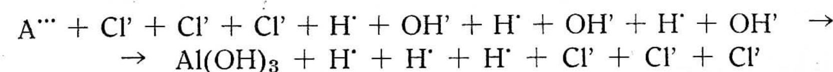
kiselo i bazično reagiranje nekih neutralnih soli. Na pr. kod Na_2CO_3 uz ione Na i CO_3 ima u vodenoj otopini i nešto iona H i OH iz vode. Sad je u otopini nastala mogućnost, da se načini neutralna molekula H_2CO_3, jer je to slaba kiselina.



$$Na^{\cdot}+Na^{\cdot}+CO_3^{\prime\prime}+H^{\cdot}+OH^{\prime}+H^{\cdot}+OH^{\prime} \rightarrow H_2CO_3+Na^{\cdot}+Na^{\cdot}+OH^{\prime}+OH^{\prime}$$

U otopini ima sada slobodnih OH-iona i zato reagira lužnato.

Tako je kod $AlCl_3$:



$$A^{\cdots} + Cl^{\prime} + Cl^{\prime} + Cl^{\prime} + H^{\cdot} + OH^{\prime} + H^{\cdot} + OH^{\prime} + H^{\cdot} + OH^{\prime} \rightarrow$$
$$\rightarrow Al(OH)_3 + H^{\cdot} + H^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl^{\prime} + Cl^{\prime} + Cl^{\prime}$$

BILJEŽKA. Elektrokemija je važna grana kemije i teoretske i praktične (tehnike). Izlučivanje metala na katodi upotrebljava se kod poniklovanja, posrebrivanja, kromiranja i t. d. Elektrolitičkim putem dobivaju se laki metali natrij, magnezij i aluminij, a u novije vrieme i teži, kao cink i željezo. Bakar se čisti elektrolitički. Vodik, klor i natrijeva lužina dobiva se elektrolitički. Kemija se razvila u vanredno veliku i obširnu znanost i služi i idealnim i praktičnim ciljevima čovječanstva. Odkriva prirodne zakone i svojim rezultatima daje građu i filozofiji. S ostalim prirodnim znanostima čini cjelinu i veže sve prirodne znanosti. S fizikom je u tako blizu odnosu, da se ne može podpuno ni odieliti od nje. Promjene u prirodi su fizičkog i kemijskog karaktera. Zato se i razvila u zadnje vrieme čitava jedna grana kemijske znanosti, koja se zove f i z i k a l n a k e m i j a. U fizikalnoj kemiji primienjuju se kod kemijskih iztraživanja ne samo fizikalne sprave i metode, nego i obće teoreme izgrađene pomoću teoretske fizike i matematike. Ona obuhvaća u sebi i t. zv. teoretsku kemiju (obću kemiju), koja se bavi zakonitostima kemijskih promjena i teorijama i hipotezama o biti kemijskih tvari. Sve ostale posebne prirodne znanosti služe se kemijom i fizikom. Na njihovu temelju izgradila se i moderna tehnika.

Praktična kemija primienjena na različite grane ljudske djelatnosti razvila se u mnogo smjerova, na pr. u tehnoložku, medicinsku, farmaceutsku, agrikulturnu, ratnu kemiju i t. d. Odtuda vidimo veliko značenje kemije.

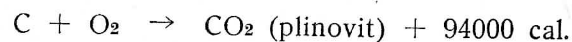
Vježbe: 1. Kakva je razlika između atoma i H.-iona? 2. Napiši u ionskom obliku jednačbe neutralizacija različitih kiselina s različitim bazama! 3. Napiši i druge poznate jednačbe u tom obliku!

TERMOKEMIJA

Toplinski efekt. Kod oksidacije različitih počela, kod spajanja s halogenim počelima i kod drugih kemijskih procesa vidjeli smo, da se razvija često toplina. Nastajanje ovog oblika energije izvanredno je važno. Veći dio energije, koji treba tehnika, dobiva se iz topline, koja se razvija kod oksidacije goriva. Po zakonu o održanju energije može toplina nastati samo pretvaranjem iz neke druge energije, koju zovemo kemijskom energijom tvari, koje reagiraju. Točnim izpitivanjem nađeno je, da je svaka kemijska reakcija praćena davanjem ili primanjem topline. To je t. zv. toplinski efekt reakcije. P r o c e s i, k o d k o j i h s e t o p l i n a r a z v i j a, z o v u s e e g z o t e r m i j s k i, a p r o c e s i, k o d k o j i h s e t r o š i t o p l i n a, z o v u s e e n d o t e r m i j s k i. Grana kemije, koja proučava te odnose, zove se termokemija.

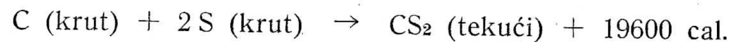
Mjerenjima je nađeno, da je toplinski efekt kod kemijskih procesa iste vrste razmjeran količinama tvari, koje u procesu sudjeluju. Jednačbe

se dopunjuju podatcima o toplinskom efektu. Tako je na pr. kod oksidacije ugljika:



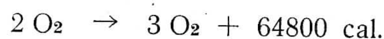
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \text{ (plinovit)} + 94000 \text{ cal.}$$

Jedna velika kalorija (Cal.) je ona količina topline, koja je potrebna da se 1 kg vode ugrije od 15⁰—16⁰ C, a mala kalorija (cal.) da se 1 g ugrije. 1 Cal. ima 1000 cal.
To znači, da se kod spajanja 12 g ugljika s 32 g kisika razvija 94000 cal. Kod endotermijskih procesa označuje se potrošak topline u jednačbi minusom:

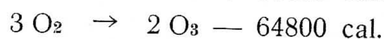


$$C \text{ (krut)} + 2\,S \text{ (krut)} \rightarrow CS_2 \text{ (tekući)} + 19600 \text{ cal.}$$

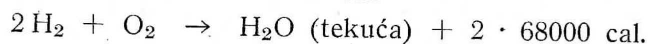
Još nekoliko primjera:



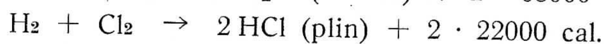
$$2\,O_2 \rightarrow 3\,O_2 + 64800 \text{ cal.}$$



$$3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3 - 64800 \text{ cal.}$$



$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow H_2O \text{ (tekuća)} + 2 \cdot 68000 \text{ cal.}$$



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl \text{ (plin)} + 2 \cdot 22000 \text{ cal.}$$

Kod tih jednačbi potrebno je, da se navedu agregatna stanja, temperature i obujmovi početnih i konačnih tvari. Množina topline, koja se na pr. oslobađa kod sinteze vodika i kisika, ovisna je o tome, da li voda na kraju reakcije nastaje kao led, tekućina ili para i da li je promjenom obujma jedan dio prvotne kemijske energije pretvoren u vanjski rad.

Iz jednačbi pretvaranja kisika u ozon i ozona u kisik vidi se, da se množina topline, koja se kod jednog kemijskog procesa oslobađa, mora opet dovesti, kad proces ide u obrnutom smjeru. Taj zakon već je Lavoisier izrekao.

Berthelotov princip. Francuzki kemičar Marcelin Berthelot (1827.—1907.) držao je, da je količina topline, koja se oslobađa kod kemijskog procesa, mjera za kemijski afinitet tvari, koje reagiraju. Berthelotov princip glasi (1867.): Od mogućih reakcija nekog sistema tvari nastupit će ona, koja vodi do najvećeg razvijanja topline.

Premda se ovaj princip u mnogim slučajevima pokazao kao upotrebivi savjetnik, (osobito kod reakcija između krutih i tekućih tjelesa), ipak nije istinit. Vidi se to već iz mogućnosti, da ima endotermijskih reakcija. Toplinski efekt jedne reakcije ovisi o temperaturi, pri kojoj se reakcija vrši.

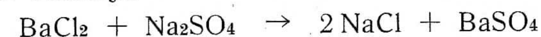
Vježbe: 1. Navedi neke poznate egzotermijske reakcije! 2. Navedi takve reakcije, koje se praktički izkorišćuju!

KEMIJSKA MEHANIKA

Okretljivi procesi. Švedski prirodoslovac Torbern Olof Bergman (1735.—1784.) naučavao je, da svaka reakcija ide do kraja, a smjer reakcije da ovisi o »kemijskoj srodnosti«, koja je određena prirodom tvari i temperaturom. Njegove su ideje ponovno oživjele u Berthelotovu

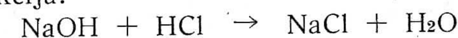
principu. Međutim je već god. 1803. francuzki kemičar Claude Louis Berthollet (1748.—1822.) prvi izrekao misao, da na tiek kemijskog procesa utječe i odnos količina tvari (relativna masa), koje reagiraju. Oba uzajamno protivna smjera reakcije u načelu su jednako moguća, ali budući da se za vrieme reakcije masa tvari, koje reagiraju, postepeno umanjuje, a masa proizvoda reakcije umnaža, to proces sam iz sebe rađa uzrok, koji postepeno usporuje njegov tiek. Prije nego reakcija uspije doći do kraja, ona se umiruje i napokon, ne dolazeći do kraja, sasvim prestaje. Dakle, u načelu ni jedna reakcija ne dolazi do kraja. Što mi ipak znamo za mnogo reakcija, koje praktički idu do kraja, to je samo zbog toga, što se u svim tim slučajevima ne umnažaju proizvodi reakcije Berthollet je postavio pravilo: R e a k c i j a t e č e d o k r a j a s a m o u o n o m s l u č a j u, k a d a s e j e d a n o d n j e n i h p r o i z v o d a i z l u č u j e i z k r u g a d j e l o v a n j a, p a o b r a t n a r e a k c i j a p o s t a j e n e m o g u ć a z b o g t o g a, š t o n e m a j e d n e o d n j e z i n i h k o m p o n e n a t a.

Tako na pr. reakcija:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,NaCl + BaSO_4$$

teče do kraja zbog toga, što se barijev sulfat taloži u obliku tvari netopive u vodi, a reakcija:

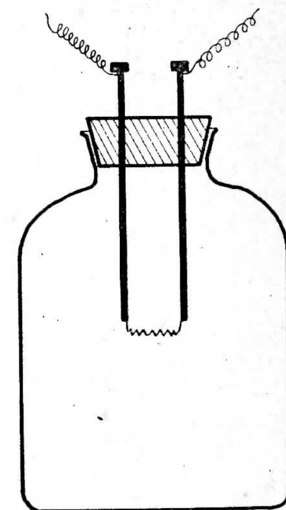


$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

zato, što se iz kruga djelovanja izlučuje voda u obliku nedisociiranih molekula.

Ali reakcije, kod kojih se nijedna od tvari, koje se stvaraju, ne izlučuje iz kruga djelovanja, ne mogu doći do kraja. One mogu uz stanovite uvjete ići i obrnutim smjerom.

P. 104. U bocu metnemo smjesu SO_2 i zraka začepimo je čepom, kroz koji prolazi vodič struje, tako da se u boci nalazi platinska žica, koju možemo strujom usijati (sl. 60.). Kad pustimo struju, iz početka se ne opaža nikakva promjena. Tada oslabimo struju, dok se žica više ne žari, a onda se pojavi u boci magla od SO_3.



Sl. 60. *Dobivanje sumpornog trioksida ovisno je o temperaturi*

P. 105. U kušalici grijemo malo dimljive H_2SO_4 i vodimo SO_3, koji izlazi kroz uzku ciev, koju jako grijemo. U smjesi plinova, koji izlaze, dade se dokazati SO_2 i O_2. SO_2 dokazujemo mirisom i izbjeljivanjem, a ako SO_2 vodimo kroz NaOH, onda se tu absorbira, pa se može dokazati O_2, koji ide dalje.

Stvaranje SO_3 ovisno je o temperaturi. SO_3 se razpada kod grijanja. To je okretljiva reakcija:



$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3 + 458000 \text{ cal.}$$

U zatvorenom prostoru ovisi njen tlak o temperaturi. Kod svake temperature dolazi do neke stanovite ravnoteže između svih tvari. To se vidi iz ove tabele, koja je dobivena eksperimentalnim putem. Uzeto je 2 obujma SO_2 i 1 obujam O_2.

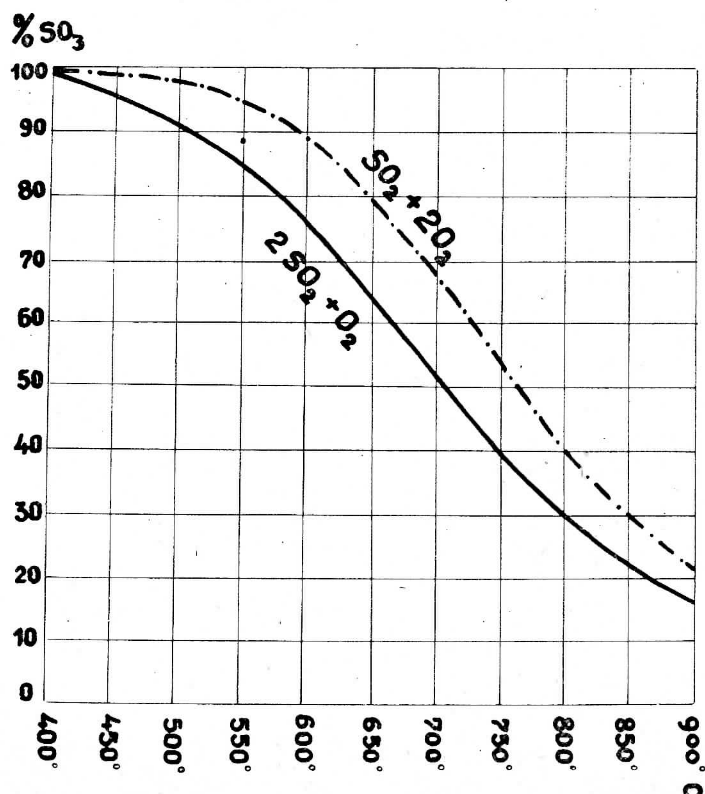
Temperatura reakcije	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Postotak SO_3	98%	91%	76%	52%	30%	16%

Kad se dakle smjesa SO_2 i kisika ugrije do 1000° i postupno ohlađuje, onda se stvara sve više SO_3. Zato u plamenu sumpora gotovo i nema SO_3. Male količine poznaju se po tome, što plamen nije nikad bezbojan, nego malo plavkast. Za stvaranje SO_3 povoljna je nizka temperatura. Kod 400° se stvara gotovo 100%. Tako je obratno za razpadanje SO_3 povoljna visoka temperatura. Kod 1000° razpada se gotovo podpuno. Zato možemo reći:

Kemijska ravnoteža ovisna je o temperaturi.

Opazilo se, da se dobije više SO_3, kad se uzme u smjesi kisik u većem omjeru. Ako se uzme 1 obujam SO_2 i 2 obujma O_2, onda se dobiju ovakvi podatci:

Temperatura reakcije	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Postotak SO_3	97,7%	97%	89%	67%	40%	22%



Sl. 61. *Grafički prikaz, kako je dobivanje sumpornog trioksida ovisno o temperaturi i o množinama tvari, koje reagiraju.*

Preglednije su prikazani podatci obiju tablica u grafikonu (sl. 61.) Opaženo je dakle i ovo: Kemijska ravnoteža ovisi kod različitih temperatura o količinama tvari, koje reagiraju.

Zakon djelovanja masa. Da bolje proučimo okretljive procese, promotrit ćemo jedan jednostavan slučaj, kad reagiraju dvie tvari A_1 i A_2 i daju kao produkt reakcije tvari B_1 i B_2.



$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2$$

Po kinetičkoj teoriji sudaruju se molekule i stupaju u međusobnu reakciju. Brzina je pretvaranja, kako uči kinetička teorija plinova, razmjerna broju sudara molekula, a broj sudara molekula za svaku posebnu tvar A_1 i A_2 razmjeran je njenoj koncentraciji. Za sve tvari ukupno ona je razmjerna umnožku koncentracija tvari. Označimo li brzinu reakcije sa v_1, koncentraciju tvari A_1 sa c_1, tvari A_2 sa c_2, to za jednačbu s lieva na desno možemo pisati, da je brzina pretvaranja.

$$v_1 = k_1 \cdot c_1 \cdot c_2$$

(k_1 je koeficient razmjernosti, stalna veličina za neku određenu temperaturu). To je zakon djelovanja masa, koji su izrekli 1867. Guldberg i Waage: B r z i n a j e r e a k c i j e u s v a k o m t r e n u t k u r a z m j e r a u m n o ž k u k o n c e n t r a c i j a t v a r i k o j e d j e l u j u.

Za brzinu v_2 obratne reakcije (s desna na lievo) može se kazati isto. Ona će rasti s brojem sudara svih molekula tvari B_1 i B_2 i bit će razmjerna umnožku koncentracija (d_1 i d_2) ovih tvari:

$$v_2 = k_2 \cdot d_1 \cdot d_2$$

(k_2 je koeficient razmjernosti za ovaj slučaj).

Ni v_1 ni v_2 ne možemo zasebice opažati, jer u svakom trenutku idu dva uzajamno protivna procesa. Za vrieme reakcije može se mjeriti samo diferencija ovih dviju brzina. Stvarno opažena obća brzina (v) ili brzina reakcije, koja prevladava, i jeste razlika ovih dviju brzina:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 \cdot c_1 \cdot c_2 - k_2 \cdot d_1 \cdot d_2$$

Ovo je izraz osnovnog zakona kemijske kinetike.

U slučaju ravnoteže postaje

$$v_1 = v_2$$

ili

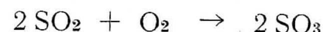
$$k_1 \cdot c_1 \cdot c_2 = k_2 \cdot d_1 \cdot d_2$$

a iz ovoga:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{d_1 \cdot d_2} = \frac{k_2}{k_1} = k$$

(Dieljenjem dviju konstanta dobivamo opet konstantu). To je izraz osnovnog zakona kemijske statike.

Za brzinu stvaranja SO_3 prema jednačbi



$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

vriedi jednačba:

$$v_1 = k_1 \cdot [SO_2] \cdot [SO_2] \cdot [O_2]$$

izraz u uglatoj zagradi znači koncentraciju. Za suprotnu reakciju vriedi jednačba

$$v_2 = k_2 \cdot [SO_3] \cdot [SO_3]$$

Za ravnotežu ovog sistema:

$$\frac{[SO_2] \cdot [SO_2] \cdot [O_2]}{[SO_3] \cdot [SO_3]} = \frac{k_2}{k_1} = k$$

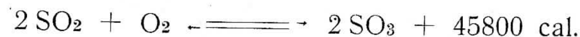
$$\frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = k$$

$$\frac{[SO_3]}{[SO_2]} = \sqrt{\frac{[O_2]}{k}}$$

Odnos SO_3 prema SO_2 razmjeran je drugom korienu iz množine kisika. Više će nastati SO_3, ako se uzme više kisika. Samo se mora paziti, da je konstanta različita za različite temperature.

BILJEŽKA. Ove jednačbe vriede za t. zv. homogene sisteme, t. j. kad se tvari, koje reagiraju, nalaze u smjesi plinova ili u otopini. Brzina reakcije kaže, koliko se mola u 1 minuti u 1 l obujma stvara ili razara. Misli se, da se u toj minuti koncentracije tvari ne mienjaju, dakle ni brzina same reakcije. Ona ovisi o koncentraciji, temperaturi, katalizatorima i kod krutih tvari o veličini površine. Brzina se neprestano mienja, zato se egzaktno može definirati samo pomoću diferencialnog računa kao diferencialni kvocient pretvorene množine po vremenu $\frac{d\ldots}{\ldots}$. Kod primjene diferencialnog računa na kemijske procese treba paziti na to, da matematičar može svoje veličine po volji dieliti, ali da kemičar radi nasuprot tome s molekulama i atomima, t. j. s dielovima mase odredene veličine.

Le Chatelierov princip. Kod jednačbe



$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 + 45800 \text{ cal.}$$

vidjeli smo, da se povećanjem temperature ravnoteža pomiče u smjeru od desna na lievo, dakle u smjeru, u kojem se toplina troši (absorbira). Snižavanjem temperature pomiče se ravnoteža u smjeru od lieva na desno, dakle u smjeru, u kojem se toplina izlučuje. Francuzki kemičar Henry Le Chatelier izrekao je 1888. ovaj zakon: S v a k o s m e t a n j e r a v n o t e ž e i z a z i v a d j e l o v a n j a, k o j a n a s t o j e s m e t n j u u k l o n i t i. (Komprimira li se na pr. neki kemijski sistem kod stalne temperature, to se njegova ravnoteža pomiče na onu stranu, na kojoj se smanjuje obujam, i obrnuto. Ugrije li se kemijski sistem kod stalnog tlaka, to se njegova ravnoteža pomiče u tom smislu, da nastane absorpcija topline, i obrnuto).

Vježbe: 1. Pogledaj, da li medu dosada poznatim reakcijama ima okretljivih. 2. Pokušaj kod tih jednačbi primieniti zakon djelovanja masa i Le Chatelierov princip.

ZRAK

Analiza zraka. *P. 106.* U pneumatsku kadu nalijemo vode obojene lakmusom ljubičasto, na vodu metnemo širok čep od pluta, a na taj čep malu porculansku zdjelicu i u nju komadić bieloga fosfora. Na dno kade metnemo dva staklena štapića i na njih i preko zdjelice postavimo stakleno zvono s otvorenom grlom. Ugrijemo željeznu šibku, provučemo



Sl. 62. *Analiza zraka*

je kroz grlo i dotaknemo njom fosfor u zdjelici, pa brzo izvučemo šibku i začepimo grlo čepom. Fosfor se vrlo rado spaja s kisikom, pa će se zapaliti i gorjeti (sl. 62.). Razvija se gusti bieli dim, fosforov oksid. Gorenje doskora prestaje i, ako malo počekamo, vidimo, da voda upija fosforov oksid, oboji se crveno i diže se u zvonu u vis. Voda se digne u zvonu za odprilike jednu petinu onog obujma, koji je prije pokusa imao zrak pod zvonom. Ako sad hoćemo izpitati plin, koji je ostao pod zvonom, onda ne smijemo izvaditi čep odmah, jer je nutarnji tlak manji od atmosferskog. Najprije moramo izvana u kadu nalievati vodu dotle, dok ne bude u jednakoj visini u kadi i u zvonu. Sad možemo čep izvaditi i u zvono unieti zapaljenu svieću. Svieća se utrne. Kod gorenja fosfora

potrošio se kisik za oksidaciju, a zaostaje plin, koji ne podržava gorenje. To je dušik. Od fosforova oksida i vode nastala je fosforna kiselina.

Zrak se može i tako analizirati, da se određena količina zraka vodi preko užarenog bakra, pa će se kisik iz zraka spajati s bakrom u bakreni oksid, a dušik će ostati. Opet se dobije kisika i $\frac{4}{5}$ dušika.

Plemeniti plinovi. God. 1894. ustanovio je englezki fizičar lord Rayleigh (John William Strutt, 1842.—1919.), da jedna litra dušika dobivenog iz zraka važe 1,2572 g, a 1 l dušika dobivenog iz dušikovih spojeva 1,2505 g. Predpostavio je, da u dušiku iz zraka ima još neki teži plin. Podatci se, doduše, ne slažu tek u trećoj decimali, ali to ipak nešto znači kod preciznog iztraživanja. On je zajedno s englezkim kemičarom Williamom Ramsayem (1852.—1926.) vodio zrak preko užarenog magnezija. Taj se spaja i s kisikom i s dušikom. Ostao je mali ostatak nekog plina, koji se nije spajao ni s drugim počelima. Nazvali su ga argon. Od 1895. do 1900. odkrio je Ramsay, da je taj plin zapravo smjesa plinova. Odkrio je po redu: argon, kripton, neon, ksenon i helij, poslije i radijevu emanaciju (radon ili niton). To su t. zv. plemeniti plinovi, jer se ne spajaju s drugim počelima. Molekule su im sastavljene samo od jednog atoma. Najviše ima argona, ostalih vrlo malo. U poviesti je kemije ovo vanredan primjer točnosti znanstvenog mjerenja. Već je god. 1868. u spektru sunca odkrivena crta, koja je pripadala do tada na zemlji nepoznatom plinovitom počelju heliju. Ramsay ga je god. 1895. odkrio spektralnom analizom u mineralu kleveitu i u običnom zraku. U 1 cbm zraka ima 4 ccm helija. Na nekim mjestima izlazi helij iz zemlje, u Sjedinjenim Državama toliko, da se njime pune baloni. Dobivanje helija iz zraka može se ostvariti tehnički, ali nije ekonomično, jer za jedan upravljivi zrakoplov treba preraditi 50 miliardi cbm zraka. Argon, kripton i ksenon služe za punjenje žarulja, a neon za reklamne cievi, koje svietle.

Sastav zraka. Po obujmu je zrak ovako sastavljen: dušika 78%, kisika 20,9%, argona 0,9325%, ugljičnog dioksida 0,03%, vodika 0,01%, neona 0,00161%, helija 0,00046%, kriptona 0,000108%, ksenona 0,000008%, vodenih para u promjenljivoj količini, u vrlo malim količinama ozona, amoniaka, dušične kiseline, obične soli, organske i anorganske prašine, sumporovodika i mikroba.

Svojstva zraka. Jedna litra suhoga zraka uz normalne uvjete težka je 1,2928 g. Voda upija zrak, pa se grijanjem može iz nje iztjerati. Voda absorbira kisik bolje od dušika. Absorbirani zrak u vodi ima 35% kisika, pa je to od vrlo velike važnosti za život riba i drugih životinja u vodi. To upijanje zraka može služiti kao dokaz, da je zrak smjesa, jer da je spoj, ostao bi postotni sastav upijenoga zraka isti.

Kisik iz zraka potreban je za disanje, gorenje, truljenje, vrenje i ostale oksidacije. Dušik razrjeđuje kisik i time ublažuje te oksidacije. Čovjek uvuče svakim udisajem u pluća pol litre zraka. Udišući 15 puta na minutu udahne na sat 450, a na dan 10080 l zraka, u kom ima preko 2000 l kisika, a od toga prelazi u krv 540 l. Plava, venozna krv dolazi u pluća i tu se spoj hemoglobin, koji se nalazi u crvenim krvnim zrncima,

spaja s kisikom u spoj oksihemoglobin. To je onda crvena arteriozna krv, koja po cielom tielu raznosi kisik. Oksihemoglobin se u tielu razpada u hemoglobin i u kisik, koji vrši različite oksidacije u stanicama. Kod tih procesa stvara se voda i ugljični diosid, koga opet krv odnosi u pluća i tu ga čovjek izdiše. Biljke trebaju ugljični dioksid, uzimaju ga i pri tom odpuštaju kisik.

Tekući zrak. Zrak se može pretvoriti u tekućinu uz veliki tlak i kod nizke temperature kao i mnogi drugi plinovi. Tekući je zrak bezbojan i čuva se u posebnim posudama s dvostrukim stienama, t. zv. Dewarovim posudama. Iz tekućeg se zraka dobivaju danas na veliko dušik i kisik frakcioniranom destilacijom. Najprije izlazi dušik, koji vrije kod —195,7 C, a zatim kisik, koji vrije kod —183° C. I to je opet dokaz, da je zrak smjesa, a ne spoj. Kad se u tekući zrak uroni komad kaučukove cievi, cvieće, kakvo voće ili komad mesa, to se tako stvrdne, kao da je od stakla.

Vježbe: 1. Predoči grafički sastav zraka. 2. Što bi bilo, kad bi u zraku najednoć bilo manje kisika ili manje dušika?

DUŠIK, N = 14,008

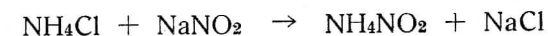
Nalaženje. Dušika ima slobodnog u zraku i spojenog u mnogim spojevima, na pr. u čilskoj salitri $NaNO_3$, običnoj salitri KNO_3 i u osobito važnim organskim spojevima, bjelančevinama (proteinima), pa ga zato ima u biljkama i životinjama.

Dobivanje. Na veliko se dušik dobiva frakcioniranom destilacijom tekućeg zraka. Dobiva se i prevođenjem zraka preko užarenog bakra. Kemijski čisti dušik dobiva se u laboratorijima grijanjem amonijeva nitrita:



$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

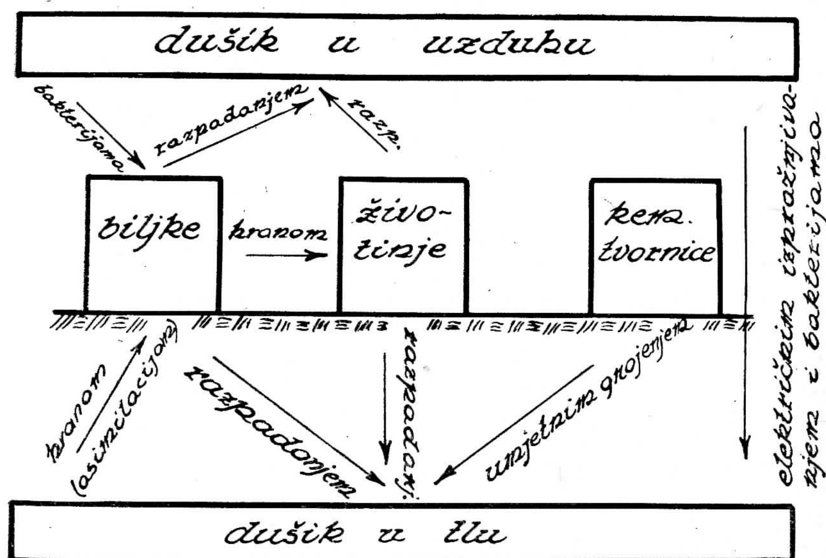
Obično se tako radi, da se koncentrirana otopina natrijeva nitrita kaplje u ugrijanu otopinu amonijeva klorida, pa se najprije tek načini amonijev nitrit, koji se onda razpada.



$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

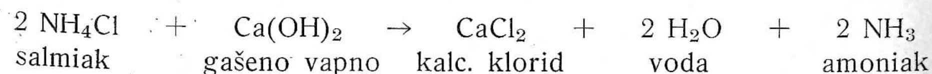
Svojstva. Dušik je plin bez boje, okusa i mirisa, ne gori i ne podržava gorenje ni disanje, ali nije otrovan. Jedna litra dušika ima 1,25 g. Težko stvara spojeve s drugim počelima. Zato se kaže, da je dušik tromo počelo. Ta se tromost temelji na tom, što su plinovite molekule dušika sastavljene iz dva atoma, koji su jako čvrsto vezani. Treba velike množine energije, da se ta veza razori. Tako se na pr. kod jakih električnih izpražnjivanja, kad udaraju munje u zraku, dušik pretvara u spojeve. U nascentnom se stanju rado spaja s drugim počelima. I kad je spojen s drugim počelima u spojeve, lako se iz njih opet oslobađa. Dušik se spaja neposredno s počelima borom, silicijem, magnezijem i aluminijem u spojeve, koji se zovu nitridi, na pr. Mg_3N_2. U svojim spojevima je trovalentan i peterovalentan.

Zato, što dušik dolazi u bjelančevinama, vrlo je velika važnost dušikovih spojeva za život biljaka i životinja. Zemljište, koje se obrađuje, treba dušikovih spojeva. Dušikovi spojevi po malo nestaju iz takvog zemljišta. Zato se iza žitarica siju neke biljke, koje imaju na korienju sitne organizme, koji mogu dušik iz zraka pretvarati u spojeve. Takve biljke su t. zv. lepirnjače (leguminoze): grah, grašak, grahorica i t. d. I gnojenjem (đubrenjem) zemljišta stajskim gnojem dovode se zemljištu dušikovi spojevi. Gnjiljenjem i truljenjem biljaka i životinjskih odpadaka stvaraju se iz složenih organskih dušikovih spojeva jednostavniji organski, a iz njih i anorganski spojevi. Danas se prave i različita dušikova umjetna gnojiva u velikim količinama. Osim toga se dušikovi spojevi mnogo upotrebljavaju za dobivanje različitih eksploziva, boja, liekova i drugih kemikalija. Kruženje dušika u prirodi vidimo iz sl. 63.



Sl. 63. *Kruženje dušika u prirodi*

Amoniak. Truljenjem organskih tvari, u kojima ima dušika, razvija se plin oštrog mirisa, koji tjera suze na oči (na pr. u stajama). On nastaje u plinarama kao sporedni proizvod, a može se dobiti i iz salmiaka i gašenog vapna:



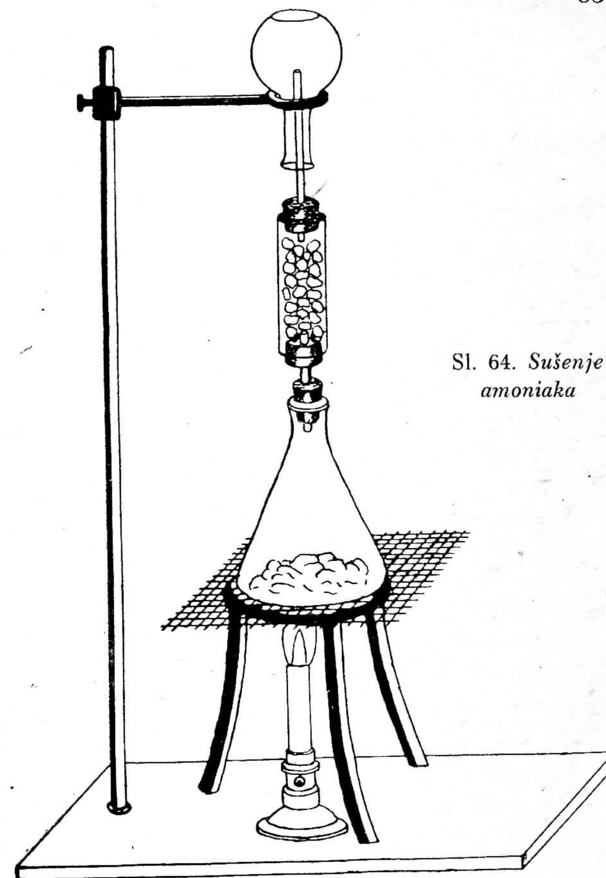
$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$$

salmiak, gašeno vapno, kalc. klorid, voda, amoniak

P. 107. U tarionici taremo malo salmiaka i gašenog vapna, razvija se oštri miris amoniaka.

P. 108. U bocu metnemo smjesu salmiaka i gašenog vapna, bocu začepimo čepom, kroz koji prolazi ciev. Na tu ciev nadovezuje se gore široka ciev, u koju je stavljeno negašeno vapno (CaO). Iz te cievi vodi uzka ciev u vis, a na nju se stavi preokrenuta suha bočica (sl. 64.). Kad se odozdol grije, razvija se amoniak, prolazi kroz negašeno vapno, tu se osuši, jer negašeno vapno upija vlagu, i prelazi dalje u preokrenutu

bočicu. Kad se bočica napuni amoniakom, skine se, začepi čepom, kroz koji prolazi cjevčica, i unese se u vodu. Voda provali u bočicu i štrca u vis (sl. 65.). Ako vodu prije obojimo lakmusom, onda će se lakmus obojiti modro.



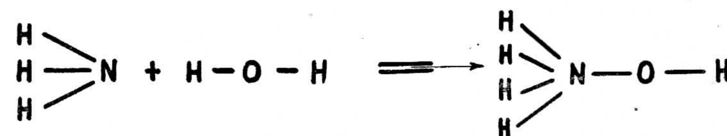
Sl. 64. *Sušenje amoniaka*

Amoniak se vrlo lako otapa u vodi. U jednoj litri vode kod 20° C otapa se do 650 l amoniaka, a kod 0° C i preko 1000 l. Voda se pri tom ugrije. To nije samo jednostavno otapanje, nego se voda i amoniak spajaju, a kod toga nastaje spoj amonijev hidroksid:

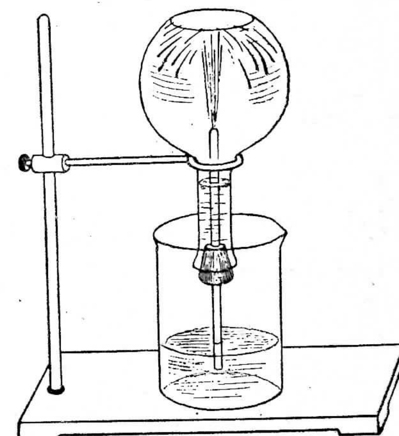


$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$

Amonijev hidroksid je lužina (baza). U amoniaku je dušik trovalentan, a u amonijevu hidroksidu peterovalentan. Atomska skupina NH_4 zove se amonijeva skupina ili amonij:



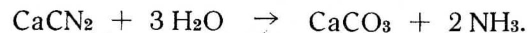
NH_4OH daje u vodenim otopinama kation $NH_4^{\cdot}$ i anion OH'.



Amoniak je bezbojni plin oštrog mirisa. Jedna litra težka je 0,7619 g. Može se zgusnuti u tekućinu hlađenjem do —40° C uz obični tlak ili kod obične temperature uz tlak do 6,5 atmosfera. Kad se tekući amoniak izparuje, troši mnogo topline, koju oduzima svojoj okolini, pa se upotrebljava za priređivanje umjetnog leda. Otopina amoniaka se još upotrebljava za čišćenje odiela, protiv ujeda kukaca, kao liek protiv kihavice i nesvjestice. za dobivanje sode, u veleobrtu boja, za neutraliziranje i t. d.

Sl. 65. *Absorpcija amoniaka u vodi*

Amoniak se dobiva iz kalcijeva cianamida pomoću vode:



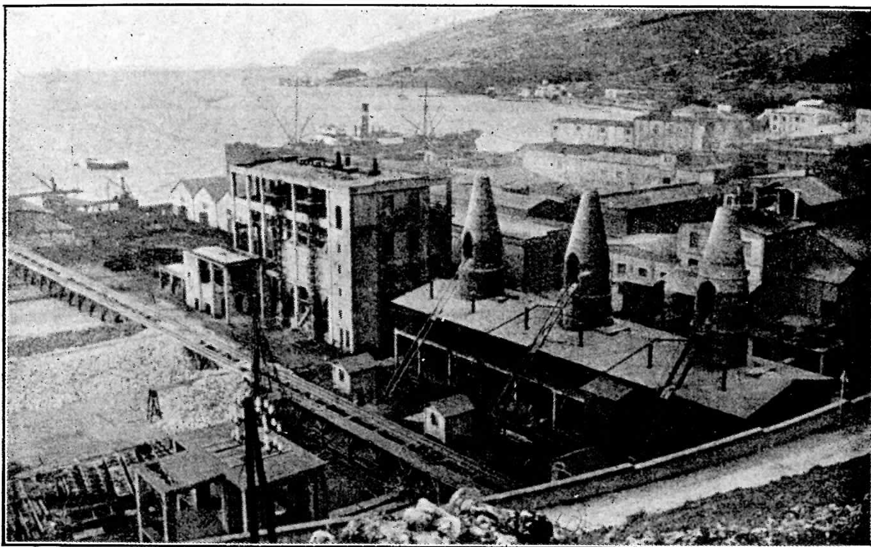
$$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3.$$

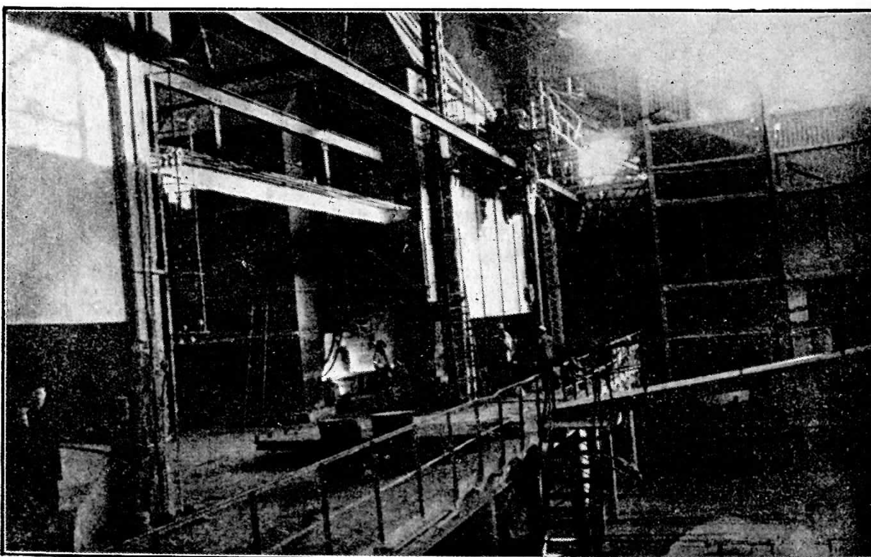
Kalcijev cianamid se dobiva iz kalcijeva karbida i dušika iz zraka:



$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C.$$

Tako se veže dušik iz zraka. Na sl. 66. vidi se gore tvornica Dugi Rat kod Splita, koja proizvodi karbid, cianamid, umjetna gnojiva, tekući i plinoviti kisik i ferosilicij. Dolje se vide peći za karbid.



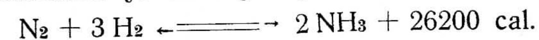


Sl. 66. *Tvornica karbida i cianamida Dugi Rat kod Splita. Dolje peći za karbid.*

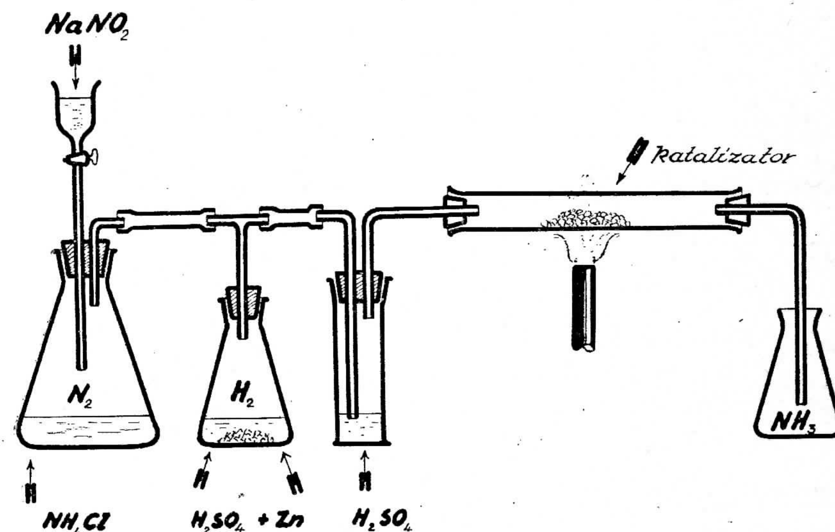
Ali ima još jedan način, po kojemu se neposredno spaja dušik iz zraka s vodikom u amoniak.

Sinteza amoniaka. *P. 109.* U jednoj boci razvijamo dušik iz natrijeva nitrita (konc. otopina) i ugrijane NH_4Cl otopine, u drugoj razvijamo vodik iz H_2SO_4 i Zn i vodimo oba plina kroz izpiralicu sa sumpornom kiselinom u ciev iz težko taljiva stakla za žarenje. U cievi ima više komadića slitine željeza i cerija, koja djeluje katalitički. Slitinu treba prije, nego što se počne voditi dušik preko nje, dobro izžariti u struji vodika. U zadnjoj boci može se, kad pokus počne, ustanoviti amoniak (sl. 67.) mirisom, lakmusom i t. d.

Stvaranje amoniaka je okretljivi proces:



$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 26200 \text{ cal.}$$



Sl. 67. *Sinteza amoniaka*

Koncentracije tvari stoje u ovom odnosu:

$$\frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\,[N_2]} = k$$

Proces je egzoterman, pa kad temperatura raste, pada vriednost k. Budući da se kod stvaranja amoniaka smanjuje obujam, jer iz 4 obujma (3 vol. H_2 i 1 vol. N_2) nastaju 2 obujma (2 vol. NH_3), to se po Le Chatelierovu principu povećavanjem tlaka povećava dobitak amoniaka.

U smjesi iz 1 vol. N_2 i 3 vol. H_2 nastaje $^0/_0 NH_3$:

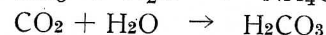
Temperatura	1 atm.	Tlak 30 atm.	100 atm.	200 atm.
200°	15,3%	67,6	80,6	85,8
300°	2,18	31,8	52,1	62,8
400°	0,44	10,7	25,1	36,3
600°	0,049	1,43	4,47	8,25
800°	0,0117	0,35	1,15	2,24

Potrebno je dakle tlak što više povisiti, a temperaturu što više sniziti. No što je niža temperatura, to će reakcija polaganije teći. Te je odnose proučavao njemački kemičar Fritz Haber. Nije preostalo drugo, nego da se reakcija uz visok tlak provodi kod nekih srednjih temperatura, a ubrzava se uz pomoć zgodnih katalizatora. Kemijska industrija bila je stavljena pred sasvim nove zadaće. Trebalo je riešiti problem, kako da se rukuje tolikim masama plinova, kako da se radi uz toliki tlak, trebalo je naći tvari, koje će izdržati toliki tlak i temperaturu i biti kemijski odporne, a na kraju trebalo je da i sirovine budu što jeftinije. Ta pitanja riešio je njemački kemičar Karl Bosch, pa su 1913. i 1916. sagrađene goleme tvornice za sintezu amoniaka u Njemačkoj. Dušik se dobiva iz zraka, vodik iz vode, oba se spajaju kod 200 atm. i 600° C uz katalitičko djelovanje naročito prepariranog željeza. Dobiva se pri tom 8% amoniaka. Ostali dio smjese vodi se ponovno u strojeve. To je znamenita Haber-Boschova sinteza.

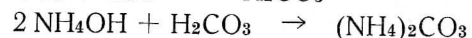
Amonijev sulfat. Sintetski amoniak prerađuje se dalje u dušičnu kiselinu ili u dušična umjetna gnojiva, od kojih je najvažnije amonijev sulfat $(NH_4)_2SO_4$. Da se dobije amonijev sulfat, samelje se sadra u sitnu prašinu, zamuti se od toga kaša i u tu kašu u kotlovima pod velikim tlakom uvodi CO_2 i NH_3. Pri tom nastaje najprije amonijev hidroksid i ugljična kiselina, a iz te baze i kiseline nastaje sol amonijev karbonat. Ta sol reagira s kalcijevim sulfatom (sadrom), pri čemu se stvara netopivi kalcijev karbonat i amonijev sulfat.



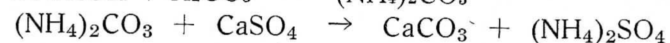
$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$



$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$



$$2\,NH_4OH + H_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$



$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Otopina amonijeva sulfata odfiltrira se i izparuje. Tim, što se u toj sintezi uzima sadra mjesto sumporne kiseline, mnogo se zaštedi. Velike količine amonijeva sulfata dobivaju se kao nuzprodukt kod suhe destilacije kamenog ugljena.

Amonijev karbonat. $(NH_4)_2CO_3$ upotrebljava se kao prašak kod pečenja kolača. A m o n i j e v n i t r a t, NH_4NO_3 upotrebljava se u hladnim smjesama i kao t. zv. sigurnostni eksploziv, koji nije jako osjetljiv prema udarcima. Tu je pomiešan sa salitrom i smolom.

Salmiak. *P. 110.* Stakleni štapić zamočimo u solnu kiselinu i donesemo u pare amoniaka. Oko štapića stvori se biela magla. Iz plinovitog klorovodika i plinovitog amoniaka nastaje spajanjem kruti amonijev klorid (salmiak, nišador):

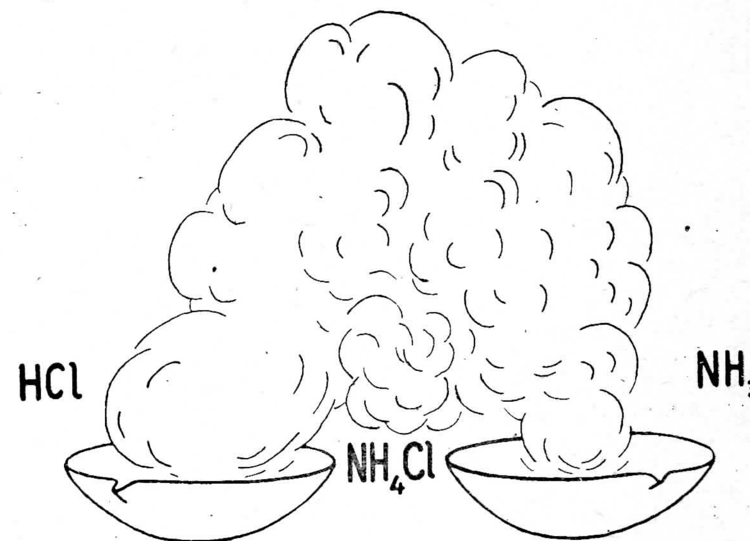


$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Maglu možemo vidjeti, ako u jednu zdjelicu metnemo solne kiseline, a u drugu amonijeva hidroksida, pa ih postavimo jednu uz drugu (sl. 68.)

Salmiak se u prirodi nalazi u vulkanskim plinovima i uleđen u kraterima vulkana i u lavi. Naveliko se dobiva uvođenjem amoniaka u solnu

kiselinu. Biel je, vlaknast, lako se topi u vodi uz znatno snižavanje temperature. U ustima pali. Upotrebljava se kod limarskog lomljenja kovinskih dielova i kod pokositrenja posuda, jer u vrućini uklanja s površine kovina okside pretvarajući ih u hlapive kloride, pa se onda čiste površine kovina mogu dobro spojiti.

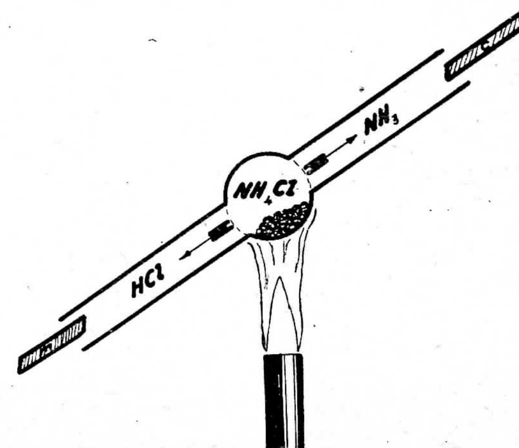


Sl. 68. *Magla amonijeva klorida*

P. 111. U kušalicu metnemo malo salmiaka i grijemo. Sublimira.

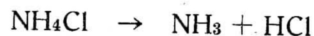
P. 112. Komad bakrenog lima očisti se, metne malo salmiaka i ugrije, pa se kapne par kapi kovine za lemljenje i raztare krpom. Kovina se prihvati samo na onim mjestima, gdje je bio salmiak.

P. 113. U ciev od težko taljiva stakla, koja ima u sredini kuglu, metnemo u kuglu malo salmiaka i žarimo. Ciev namjestimo koso i metnemo



Sl. 69. *Razpadanje amonijeva klorida grijanjem*

nad gornji otvor crveni vlažni lakmusov papir, a nad donji modri. Crveni pomodri, a modri pocrveni. Salmiak se grijanjem razpada na HCl i NH_3 (sl. 69.). Zbog tog razpadanja na HCl i djeluje salmiak tako, da čisti površine kovina.

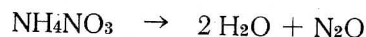


$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

Dušikovi oksidi. Dušik stvara pet oksida s različitim množinama kisika:

N_2O	dušikov suboksid
NO	„ oksid
N_2O_3	„ trioksid
NO_2 (ili N_2O_4)	„ dioksid (ili tetroksid kod nižih temperatura)
N_2O_5	„ pentoksid.

Svi su kod obične temperature plinovi, osim N_2O_5 koji je krut. Dušikov suboksid upotrebljava se kod manjih narkoza, zove se rajski plin (ili veseli plin), jer izaziva veselo i ugodno čuvstvo, kad ga udišemo. Dobiva se grijanjem amonijeva nitrata:



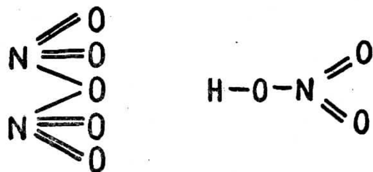
$$NH_4NO_3 \rightarrow 2\,H_2O + N_2O$$

Dušičasta kiselina. Dušikov trioksid je anhidrid dušičaste kiseline:



$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_2$$

To je nepostojana kiselina. Soli se zovu nitriti. U njoj je dušik trovalentan kao i u trioksidu:

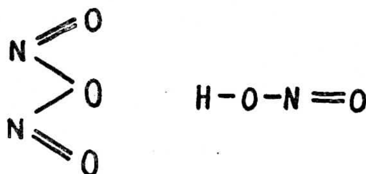


Dušična kiselina. Dušikov pentoksid je anhidrid dušične kiseline:



$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$$

U oba spoja je dušik peterovalentan:

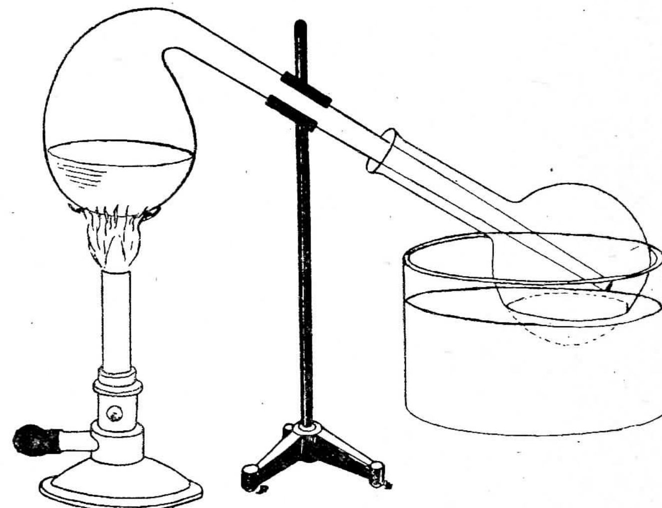


Soli dušične kiseline zovu se nitrati. Dušična se kiselina dobiva djelovanjem sumporne kiseline na čilsku salitru (natrijev nitrat):



$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

P. 114. Uzmemo prilično jednake količine salitre i sumporne kiseline. Smrvljenu salitru saspemo u retortu i nalijemo kiselinu. Retorta mora neko vrieme stajati uzpravljena grlom u vis, da sva kiselina ode dolje. Zatim je nagnemo i utaknemo grlom u staklenu bocu, koju hladimo vodom. Sad počnemo oprezno grijati. Dušična kiselina razara sve organske tvari; zato nastojimo da dođe u dodir samo sa staklom (sl. 70.). Poslije nekog vremena sabere se na dnu ohlađivane boce tekućina, iz koje se dižu smeđe pare. To je koncentrirana dušična kiselina.



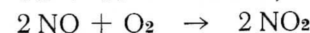
Sl. 70. *Dobivanje dušične kiseline u laboratoriju*

P. 115. U posebnoj spravi možemo pomoću električne energije vezati dušik iz zraka s kisikom. U staklenu kuglu sa četiri otvora metnemo kroz dva otvora dvie elektrode od ugljena, vežemo ih na polove izvora električne struje i pustimo struju, tako da se načini plameni luk. (Mogu se uzeti i elektrode od pletaćih igala, vezati ih na polove induktora i pustiti tako struju, da nastane neke vrste neprekinuti plameni luk). Kad se boca napuni smeđim parama, pusti se slaba struja zraka kroz gornji otvor. Iz donjeg otvora vodi ciev u čašu, u kojoj se nalazi voda obojena lakmusom. Taj se lakmus oboji crveno (sl. 71.).

Dušik iz zraka spaja se s kisikom u bezbojni dušikov oksid. NO, a ovaj se odmah spaja s kisikom dalje u smeđi dušikov dioksid. Kad se NO_2 uvodi u vodu, stvara se dušična kiselina.



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO;$$

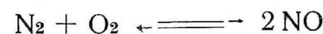


$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$



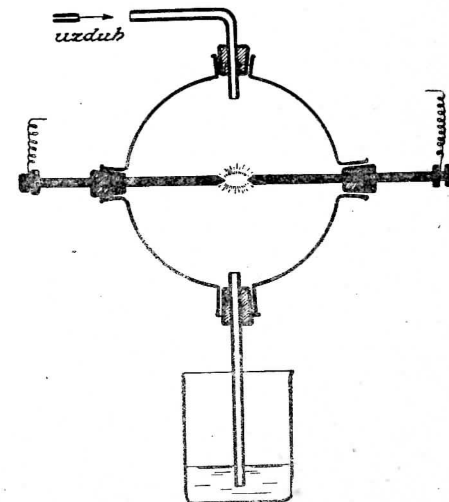
$$3\,NO_2 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3 + NO$$

Tu se radi o ravnoteži:



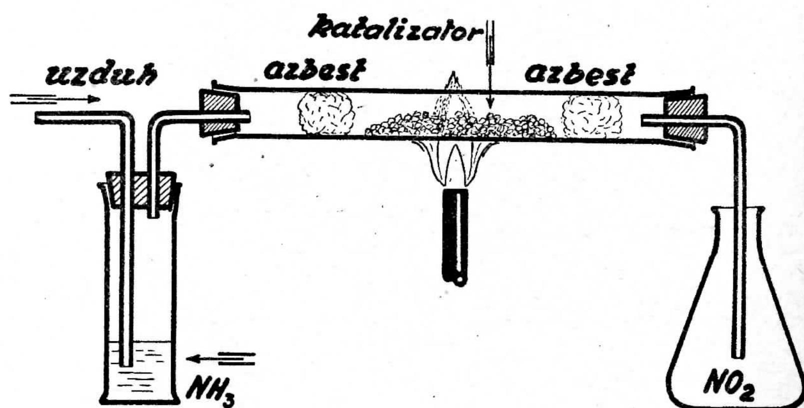
$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$$

Kod povećanja temperature ravnoteža se pomiče od lieva na desno. Za ravnotežu potrebno je toliko duže



Sl. 71. *Dobivanje dušične kiseline pomoću električnog plamenog luka*

vrieme, koliko je temperatura niža. Kod temperature od 1500° C treba preko jedan dan, a kod 3000° C nekoliko stotisućina jedne sekunde. Ali nastali dušikov oksid razpada se kod visokih temperatura opet na dušik i kisik. Kod temperature oko 1000° C brzina razpadanja spoja NO je vrlo malena. Za tehniku je dakle nastala zadaća, da se radi kod temperature od 3000°—4000° C i da se odmah nastali dušikov oksid odvede u hladniju okolinu. Ima nekoliko postupaka, koji su to riešili. Jedan je od Norvežana Birkelanda i Eydea. Oni načine između ugljenih elektroda (5000 V) plameni luk, u kojem je temperatura preko 3000° C. Elektromagnetom raztegnu taj luk u plamenu ploču, koja ima do 2 metra promjer. Preko te ploče (električnog sunca) tlači se zrak, koji mora brzo dalje u hladniju zonu. Izlazi smjesa zraka s 2% dušikova oksida, koji se pri nižoj temperaturi spaja s kisikom u dušični dioksid. Ovaj se upije u vodu, pa se dobiva razrieđena dušična kiselina.

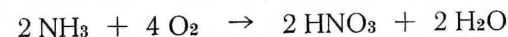


Sl. 72. *Dobivanje dušične kiseline iz amoniaka*

Druga je metoda Niemca Schönherra, po kojoj se u uzpravnim cievima električni luk raztegne u dugačku spiralu, preko koje se duše struja zraka. Dobiva se 2,5% oksida, koji dalje opet daje razrieđenu kiselinu.

P. 116. U ciev od težko taljiva stakla, koja je 20—25 cm duga i 1cm široka, metne se između dva čepa od azbestne vune (čepovi moraju biti rahli i propustljivi, a ne gusti) katalizator, koji se sastoji od 8 g izžarenog limonita i 12 g po mogućnosti čistog piroluzita. Katalizator se ugrije, i kad se užari, preko njega se duše struja zraka, koji prolazi kroz izpiraljku s amoniakom. Struja ne smije biti preslaba, 3—4 mjehura u sekundi, a ciev treba da je samo 0,5—1 cm utaknuta u NH_3. Ciev za žarenje ima na kraju savinutu odvodnu ciev, koja ulazi u bocu (sl. 72.). Iza kratkog vremena vide se u toj boci smeđe pare NO_2. Uz to se često vidi i bieli dim, koji se sastoji iz amonijeva nitrata i nitrida, a stvara se iz NO_2, NH_3 i H_2O-para. Njemački kemičar Wilhelm Ostwald izradio je način za dobivanje HNO_3 oksidacijom NH_3. Plinovi se brzo vode preko

katalizatora, a svi nastali dušikovi oksidi obrađuju se u prikladnim spravama, tako da se sav amoniak oksidira u dušičnu kiselinu prema jednačbi:



$$2\,NH_3 + 4\,O_2 \rightarrow 2\,HNO_3 + 2\,H_2O$$

U Njemačkoj dobivaju danas gotovo izključivo na ovaj način dušičnu kiselinu. U Norvežkoj dobivaju metodom plamenog luka, jer imaju jeftine izvore električne energije u svojim slapovima. Oni neutraliziraju nastalu kiselinu vapnom i dobivaju kalcijev nitrat, Ca $(NO_3)_2$, koji se upotrebljava ponajviše kao umjetno gnojivo pod imenom N o r g e - s a l i t r a.

Dušična kiselina je bezbojna tekućina, puši se na zraku i zagušljiva je. Pare su joj otrovne. Na sunčanom se svietlu razpada, pa onda požuti, jer se razpadanjem stvara NO_2, smeđe-crveni plin, koji se u njoj otopi.



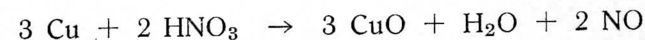
$$2\,HNO_3 \rightarrow 2\,NO_2 + H_2O + O$$

Ona je jako oksidaciono sredstvo. Od nje požuti koža, nokti, vuna, perje. Kad u dušičnoj kiselini ima dosta otopljenog NO_2, onda se zove dimljiva (crvena) dušična kiselina, koja je osobito oksidaciono sredstvo.

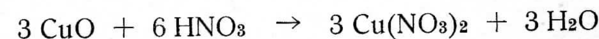
P. 117. U zdjelicu metnemo malo dimljive dušične kiseline i pustimo u nju komadić užarenog drvenog ugljena. Ugljen i dalje izgara u kiselini na račun kisika iz kiseline.

Koncentriranu kiselinu razrjeđujemo vodom i tako razrieđena kiselina otapa kovine osim zlata i platine. Raztapanjem kovina nastaju nitrati.

P. 118. U kušalici polijemo malo bakrenog lima razrieđenom dušičnom kiselinom, kojoj dodamo i malo koncentrirane. Bakar se brzo otapa uz razvijanje crvenih para NO_2, koji postaje od NO, kad ovaj dođe u doticaj sa zrakom.



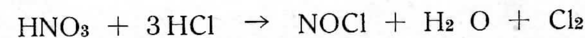
$$3\,Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,CuO + H_2O + 2\,NO$$



$$3\,CuO + 6\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$

Dušična se kiselina upotrebljava za raztapanje kovina. Ona raztapa i neke kovine, koje solna kiselina ne otapa, jer ih prije oksidira. Ona se nadalje upotrebljava u veleobrtu boja, eksploziva, liekova i umjetnih gnojiva.

Zlatotopka. Tri diela solne kiseline i jedan dio dušične kiseline daju zlatotopku, smjesu, koja može i zlato raztopiti zato, jer se razvija klor:



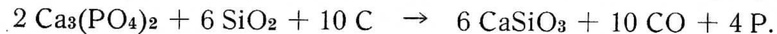
$$HNO_3 + 3\,HCl \rightarrow NOCl + H_2\,O + Cl_2$$

Vježbe: 1. Zašto se amoniak upotrebljava u kućanstvu? 2. Izračunaj postotni iznos dušika u njegovim spojevima. 3. Koja bi se vrsta veleobrta dušikovih spojeva mogla kod nas razviti?

FOSFOR, P = 30,98

Nalaženje. Fosfora nema u prirodi elementarnog, nego samo u spojevima. Ti su spojevi u manjim količinama vrlo razprostranjeni svagdje po tlu. Najvažniji je fosforov spoj kalcijev fosfat sastava: $Ca_3(PO_4)_2$, koji se nalazi u rudi apatitu i u fosforitima. Ima ga i u biljnom i životinjskom organizmu, na pr. u biljnim sjemenkama, a u kostima oko 50%. Lecitin, koji se nalazi u mozgu i u živčanoj substanciji, ima u sebi fosfora. Bez fosfora ne može se stvoriti organska stanica. Tielo odraslog čovjeka sadrži oko 800 g fosfora u kostima. Svaki dan se hranom mora unieti 1 g fosfora u čovječje tielo, da se nadoknadi gubitak, koji nastaje izmjenom tvari. U apatitu ima još $CaCl_2$ i CaF_2. Trošenjem kamenja, u kojem ima apatita, dolazi kalcijev fosfat u zemlju oranicu, a odavde ga onda uzimaju biljke. U vodi se malo otapa te sporo prelazi u bilje. Velika nalazišta fosforita su u Floridi, Tunisu, Alžiru, Maroku i na nekim otocima u Indijskom, Tihom i Atlantskom oceanu. Kod nas ga ima kod Žeželja u blizini Ervenika.

Dobivanje. Fosfor se dobiva iz kalcijeva fosfata tako, da se kalcijev fosfat mieša s kremenim pieskom (SiO_2) i ugljenom i reducira pomoću topline električnog plamenog luka u električnoj peći. Pare elementarnog fosfora hvataju se u posudama pod vodom, tu se kondenziraju u tekući fosfor, koji se izlieva u štapićaste kalupe i tu se skrutne.



$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C \rightarrow 6\,CaSiO_3 + 10\,CO + 4\,P.$$

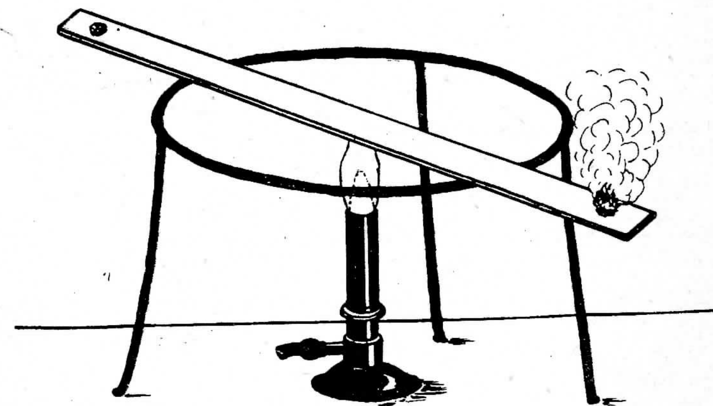
Svojstva. *P. 119.* Komadić fosfora otopimo u ugljikovu disulfidu u porculanskoj zdjelici i umočimo u tu otopinu komad procjednoga papira ili bugačice. Stajanjem na zraku izpari se dosta brzo otapalo, a na papiru ostane fosfor razdieljen u sitnim česticama i taj se onda zapali zbog brze oksidacije sam od sebe.

P. 120. Komadić fosfora obuhvatimo procjednim papirom i napišemo na drvenoj ploči kakvo slovo. Zamračimo sobu, pa se u mraku može pročitati, što je napisano, jer fosfor svietli u mraku. Osjeća se i miris po ozonu.

Obični fosfor je bezbojan i zove se bieli fosfor. Stajanjem na svjetlosti postane žućkast. Vrlo je nepostojan, pa se već kod obične temperature u zraku zapali sam od sebe uslied oksidacije. Zato se ne smije ostavljati, da bude u dodiru sa zrakom, pa se čuva u posudama pod vodom. U vodi ima samo malo zraka otopljenog, pa se kisik iz toga zraka dosta brzo potroši na oksidaciju i onda je fosfor siguran od daljnje oksidacije. Mekan je i dade se rezati. U mraku svjetluca zbog polagane oksidacije na zraku, pa se zbog te oksidacije stvara ozon. Vrlo je otrovan. Udisanje njegovih para već je škodljivo. 0,1 g djeluje smrtonosno na odraslog čovjeka, ako dođe na otvorenu ranu ili u želudac. Kao protuotrov, uzima se na opekline klorno vapno i mast, a u slučaju otrovanja želudca razrieđena otopina modre galice. Nije dobro uzimati ni mlieko ni ulje, a dobro je uzimati bjelanjak ili škrobno ljepilo. Dobro je piti mnogo vode. Fosfor se ne topi u vodi, nego u mastnim uljima, alkoholu i eteru, a najlakše u ugljičnom disulfidu.

U sudskim slučajevima dokazuju se otrovanja fosforom na temelju svietljenja njegovih para u mraku. U staklenoj bočici ugrije se mala količina sumnjivoga predmeta i voda. Ako ima fosfora, onda se fosforne pare izparuju zajedno s vodenim parama i dolaze u hladilo, gdje zasvietle, jer se vodene pare zgusnu, a tada se fosforne pare sastaju s kisikom iz zraka.

Kad se bieli fosfor grije bez pristupa zraka kod 250°—300° C, onda prelazi u drugu alotropsku modifikaciju, u crveni fosfor. Taj se fosfor mnogo razlikuje od bieloga. Crvene je boje, ne svietli u mraku (ne fosforescira), ne zapali se tako lako, t. j. ne spaja se tako lako s kisikom. Ne topi se u ugljičnom disulfidu. Nije otrovan. Zagrijavanjem se ne tali, nego prelazi odmah u pare.



Sl. 73. *Upaljivost bielog i crvenog fosfora*

P. 121. Na tronožac metnemo metalnu šibku, na jedan kraj šibke mali komadić bieloga fosfora, a na drugi kraj malo praha crvenog fosfora. U sredini grijemo plamenikom (sl. 73.). Bieli se fosfor odmah puši na zraku, jer se već kod obične temperature spaja s kisikom u fosforni trioksid: P_2O_3. Kad se malo ugrije, zapali se i izgori u bieli gusti dim, u fosforni pentoksid: P_2O_5. Crveni se zapali istom onda, kad ga grijemo neposredno plamenom. Fosfor je trovalentan i peterovalentan.

Upotreba fosfora. Bieli fosfor se upotrebljava kao otrov za miševe i štakore, za punjenje požarnih bombi u ratu, za zamagljivanje (P_2O_5), za dobivanje ostalih fosfornih spojeva. Crveni se upotrebljava u veleobrtu š i b i c a i za pripremu mnogih kemijskih preparata.

P. 122. Zamotamo oprezno malo kalijeva klorata i crvena fosfora u mekani papir i lupimo kladivcem po tom papiru. Žestoko eksplodira. Na kutiji šibica nalazi se crveni fosfor, stakleni prah i stibijev sulfid, a na glavici šibice kalijev klorat i stibijev sulfid. Tvornice šibica su u Osieku, Dolcu kod Travnika i Vrbovskom.

Fosforovi oksidi. Oksidacijom na zraku prelazi fosfor u fosforni trioksid, bielu krutu tvar:

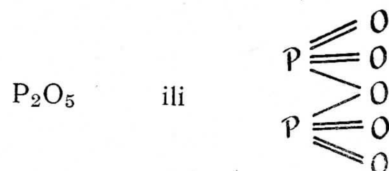


Fosforni trioksid je anhidrid fosforaste kiseline. Ona je dvobazična. Soli se zovu fosfiti.

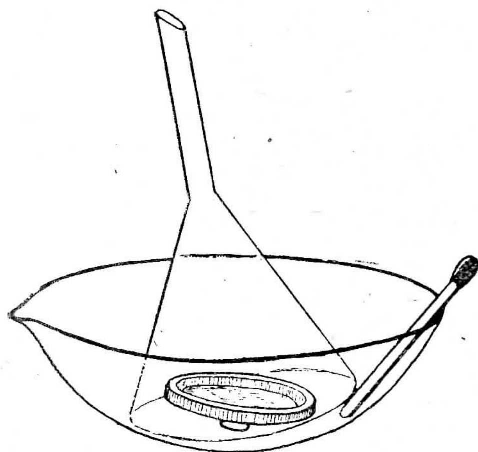


$$P_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_3$$

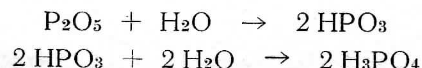
Kad fosfor izgori uz dovoljan pristup zraka ili ako izgori u kisiku, onda nastaje fosforni pentoksid, kao snieg biela pahuljasta tvar bez mirisa, koja željno privlači vlagu. Zato služi za sušenje plinova i kao sredstvo, kojim se vade počela vode iz organskih spojeva.



Fosforna kiselina. *P. 123.* U staklenu zdjelicu za izparivanje metnemo porculanski poklopčić i na njega malo crvenog fosfora. Dotaknemo se fosfora plamenom, pa se fosfor zapali. Odmah ga pokrijemo suhim staklenim lievkom, a na jednoj strani lievka podmetnemo šibicu, tako da nastane otvor, kroz koji može dolaziti zrak potreban za gorenje fosfora (sl. 74.). Fosfor gori polako, a nastali bieli fosforni pentoksid skupi se u gornjim dielovima lievka. Lievak skinemo i nalijemo u njega vodu, koju hvatamo u čašu. Fosforni pentoksid pišti i otapa se i pri tom spaja s vodom najprije u metafosfornu, a zatim u ortofosfornu kiselinu:

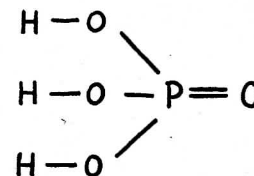


Sl. 74. *Gorenjem fosfora nastaje fosforni pentoksid*



$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HPO_3$$
$$2\,HPO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_4$$

Fosforna kiselina je kruta tvar. Vrlo je higroskopna i lako se topi u vodi. Nije otrovna, te se upotrebljava u medicini. Ona je trobazična i stvara tri niza soli prema tome, da li su jedan, dva ili sva tri vodikova atoma zamienjena kovinama.



NaH_2PO_4 mononatrijev fosfat (primarni)

$Ca(H_2PO_4)_2$ monokalcijev fosfat (primarni)

Na_2HPO_4 dinatrijev fosfat (sekundarni)

$CaHPO_4$ dikalcijev fosfat (sekundarni)

Na_3PO_4 trinatrijev fosfat (terciarni)

$Ca_3(PO_4)_2$ trikalcijev fosfat (terciarni).

Dinatrijev i trinatrijev fosfat reagiraju bazično zbog hidrolize, iako je dinatrijev fosfat kisela sol, a trinatrijev neutralna.

Umjetna gnojiva. Ako u zemlji oranici nema dosta fosfata, dodaju se zemljištu uz stajska gnojiva i umjetna fosfatna gnojiva. To su u glavnom: superfosfat, koštano brašno i Thomasovo fosfatno brašno. S u p e r f o s f a t se dobiva iz prirodnih fosforita, koji se smrve i miešaju sa sumpornom kiselinom. Ona pretvori obične u vodi netopive terciarne fosfate u kisele fosfate, koji se lako otapaju u vodi. Superfosfat na taj način dobiven, zapravo je smjesa kalcijeva primarnog fosfata i kalcijeva sulfata:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_4SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

K o š t a n o b r a š n o dobije se iz kosti. Iz njih se vadi benzinom najprije mast, a poslije toga kuhanjem s vodom izluči se koštano tutkalo. Zaostatak se samelje i služi kao fosforno gnojivo.

T h o m a s o v o f o s f a t n o b r a š n o ili Thomasova zgura ($Ca_4P_2O_9$) dobiva se kao odpadak kod čišćenja sirova željeza od fosfornih spojeva. Zgura se mora dobro samljeti, a onda se prodaje kao gnojivo.

Justus Liebig našao je god. 1842. da količina roda, što ga daje neka biljka, zavisi o onom elementu, koji se nalazi u minimalnoj količini u zemlji. Na pr.: ako biljka ima sva počela, koja joj trebaju, a nema vode zakržljat će. Ako ima vode, a nema fosfora dovoljno, onda treba dodati fosfora, pa će se povećati rod. To povećanje ne može ići preko određene mjere. Liebig je pronašao, da biljke trebaju deset počela za svoje izgradivanje: C, O, H, N, S, P, K, Ca, Mg, Fe. Danas znamo, da Liebig nije našao

veliki broj počela, koja su također neobhodno potrebna, i ako u minimalnim količinama, na pr. Mn, F, B, Ti, V. Danas ih znamo 33. Liebig se nije služio takvim sredstvima iztraživanja, kakva danas imamo. Najviše treba biljka uz CO_2 i H_2O još N, K, P, Ca. Danas je opovrgnuto i Liebigovo mišljenje, da se uspješan porast biljke može postići sasvim bez dodavanja stajskoga gnoja. Na tlu bez humusa ne mogu biljke pravo uspievati. Agrikulturna kemija mora računati i s biološkim činjenicama. U humusu postoje mikroorganizmi, bez kojih je težko održavati biljku. Oni uređuju količinu dušika u gornjim slojevima oranica i neprekidno razvijaju CO_2, koji je potreban za asimilaciju, a uz to čine topivom biljnu hranu.

Vježbe: 1. Da li se kod nas mnogo upotrebljavaju umjetna gnojiva? 2. Izračunaj postotak P_2O_5 u superfosfatu i Thomasovu brašnu.

ARSEN, As = 74,91

Nalaženje. Arsena ima u prirodi elementarnog i u spojevima, koji su dosta razprostranjeni. Neke rudne vode imaju As, na pr. u Srebrenici. Najvažnije su rude: realgar, As_2S_2, crvene boje, auripigment, As_2S_3, zlatno žute boje i arsenopirit, FeAsS, svietlosive boje. Realgar se na sunčanom svietlu lako pretvara u auripigment. I realgar i auripigment se u dodiru s kisikom u gornjim slojevima pretvaraju u arsenolit, bieli arsenov trioksid, As_2O_3. Realgar i auripigment se upotrebljavaju kao slikarske boje, za bengalske vatre i izmiešani s gašenim vapnom za uklanjanje dlaka u kožarnicama.

Dobivanje. Arsen se dobiva sublimacijom prirodnoga arsena, koji je obično pomiešan sa željezom, nikljom i drugim tvarima. Dobiva se i prženjem arsenopirita u glinenim retortama, pa se arsenopirit razpada u željezni pirit i arsen:



$$FeAsS \rightarrow FeS + As$$

Može se dobiti i redukcijom arsenova trioksida s ugljenom:



$$As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As + 3CO$$

P. 124. U uzku cjevčicu metnemo malo arsenova trioksida, zatim drvenog ugljena. Zagrijemo najprije ugalj i polako prieđemo plamenom na arsenov trioksid. Pare arsenova trioksida prelaze preko užarenog ugljena, arsenov trioksid izgubi svoj kisik, reducira se na arsen, pa se na hladnijim mjestima na stieni cjevčice sublimira kao »arsenovo zrcalo«. Pare As_2O_3 mirišu na bieli luk.

Svojstva. Arsena ima u dvie alotropske modifikacije. U prirodi se nalazi kristalinični (sivi, kovinski) arsen, a naglim ohlađivanjem njegovih para nastaje amorfni (žuti) arsen. Kod više temperature spaja se neposredno s mnogim počelima. U spojevima je trovalentan i peterovalentan. Molekula mu se sastoji od 4 atoma. Otrovan je.

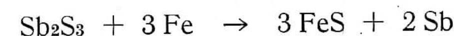
Upotreba. Arsen se dodaje (0,1%) olovu, od kojega se liju sačme, jer tada olovo dobije svojstvo, da se stine u pravilne kuglice. Arsen se mieša u biele bengalske vatre, a služi i za trovanje muha i miševa. Spojevi arsenovi upotrebljavaju se u medicini, kao sredstvo za uništavanje biljnih štetočina i za pravljenje bojnih otrova. Žestoki su otrovi.

Vježbe: 1. Napiši strukturnu formulu As_2O_3. 2. Koliko ćemo dobiti arsena redukcijom 50 g As_2O_3?

ANTIMON ILI STIBIJ, Sb = 121,76

Nalaženje. Elementarnog antimona ima vrlo malo u prirodi. Najvažnija mu je ruda antimonit ili antimonov sjajnik, Sb_2S_3. Antimonit je sive boje i kovinskog sjaja, a ledci su mu često tako tanki, da stvaraju iglice i vlakna. Očišćen se upotrebljava za biele vatre u pirotehnici, kod pravljenja šibica i za dobivanje antimona.

Dobivanje. Antimonit je jedina ruda, iz koje se dobiva antimon. Najprije se očisti taljenjem od primjesa. Iz očišćenog antimona dobije se antimon na dva načina. Po prvom načinu tali se sa željezom, pa ga željezo zamieni u spoju:

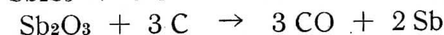


$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb$$

Po drugom načinu oprezno se prži, pa se dobije antimonov trioksid. Dobiveni trioksid se reducira s ugljenom, pa se dobije antimon:



$$Sb_2S_3 + 9O \rightarrow 3SO_2 + Sb_2O_3$$



$$Sb_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO + 2Sb$$

Svojstva. Čvrsti antimon je srebrnobiele boje, neproziran, kovinskoga sjaja, dade se stucati u prah. Trovalentan je i peterovalentan. Po kemijskim svojstvima sličan je arsenu.

P. 125. U cjevčicu metnemo praškasti antimon i dunemo ga u plamen. Antimon izgori modrikasto-bielim plamenom u antimonov trioksid, Sb_2O_3, koji se kao bieli dim digne u zrak, a ne miriše (razlika od arsena!).

Upotreba. Antimon se mnogo upotrebljava za farmaceutske i tehničke preparate, a najviše ga dodaju kovinama. S kositrom pomiešan daje t. zv. britanija-kovinu. Smjesa olova s 15—20% antimona i 10—20% kositra daje kovinu za tiskarska slova. Antimonov triklorid, $SbCl_3$, upotrebljava se za posmeđivanje (briniranje) puščanih cievi.

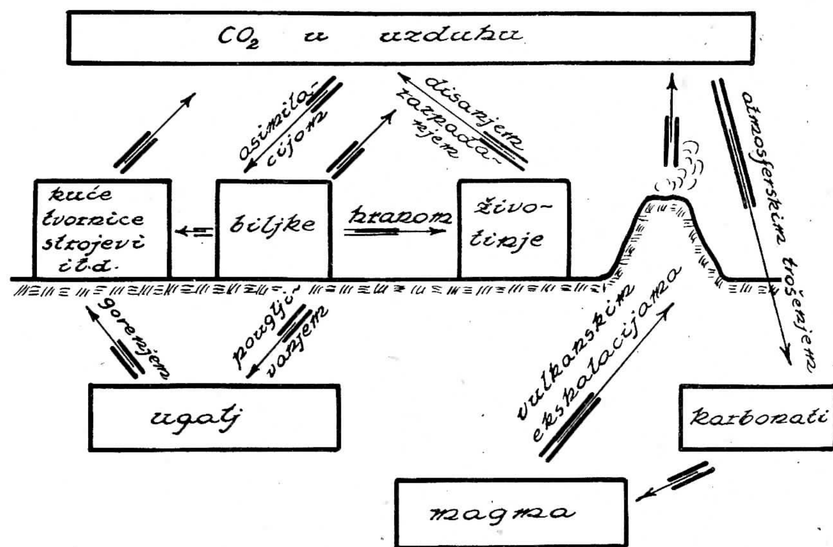
Vježbe: 1. Napiši strukturne formule Sb_2O_3 i Sb_2O_5. 2. Koliko Sb se dobije redukcijom 72,5 g Sb_2O_3? 3. Izporedi atomske težine i svojstva N, P, As i Sb.

UGLJIK, C = 12

Nalaženje. Na zemlji ima postotno malo ugljika, ali je on od neizmjerne važnosti za život na zemlji. Ima ga elementarnog i vezanog u mnogim spojevima. Elementarni se ugljik nalazi kao diamant, grafit i amorfni ugljik, dakle u tri alotropske modifikacije. U spojevima dolazi

ugljik u prirodi jako razširen. Ima ga u ugljičnom dioksidu u zraku, u različitim karbonatima, koji izgrađuju čitava brda, kao na pr. ruda kalcijev karbonat (vapnenac, mramor i t. d.), u ugljikovodicima, u rudnom ulju (nafti), u asfaltu, u svim vrstama ugljena i u svim organskim spojevima. Mnogo je ugljikovih spojeva načinjeno i umjetnim načinom, sintetički. Kruženje ugljika u prirodi predočeno je u sl. 75.

Vrste ugljika. Diamant se nalazi dosta riedko. Ima ga u Južnoj Africi, Indiji, Sjevernoj Americi, Braziliji, na Uralu i na Borneu. Razvio se iz raztaljene kamene tvari (magme). Ledi se u teseralnom sustavu. Kada je čist, onda je bezbojan, ali često ima u njemu različitih primjesa. pa onda bude i obojadisan. Najtvrđa je ruda, ali se lako drobi i mrvi.



Sl. 75. *Kruženje ugljika u prirodi*

Dade se liepo izbrusiti, pa onda jako lomi svietlo i krasno se sjaji. Zato se upotrebljava za nakit. Brusi se diamantnim prahom. Ako izložimo diamant sunčanoj svjetlosti ili ako ga prevučemo malo preko sukna, onda će u tami svietliti (fosforescirati). I pod djelovanjem radijevih zraka fosforescira i tako se mogu razlikovati pravi diamanti od krivih. Vrlo je odporan prema svim kiselinama i bazama. Zagrijan u zraku ili u struji kisika zapali se diamant i izgori u CO_2, ugljični dioksid. To je ujedno dokaz, da je diamant čisti ugljik. Diamanti se mjere karatima. To je $\frac{1}{5}$ grama. Sitniji i nečistiji diamanti se upotrebljavaju za brušenje drugog dragog kamenja, za rezanje stakla, kao ležišta za osovine nekih osjetljivih aparata i za svrdla za bušenje tvrdih stiena.

G r a f i t se nalazi češće u prirodi od diamanta. Važna nalazišta su u Češkoj, Njemačkoj, Englezkoj, Švedskoj, u Sibiru, na Grönlandu, na Ceylonu. Kod nas ga ima u malim količinama u Psunju. Ledi se u heksagonskom sustavu. Obično dolazi u prirodi u ljuskavim i vlaknastim nakupinama tamnosive ili crne boje, kovinskog sjaja i mastna opipa. Vrlo

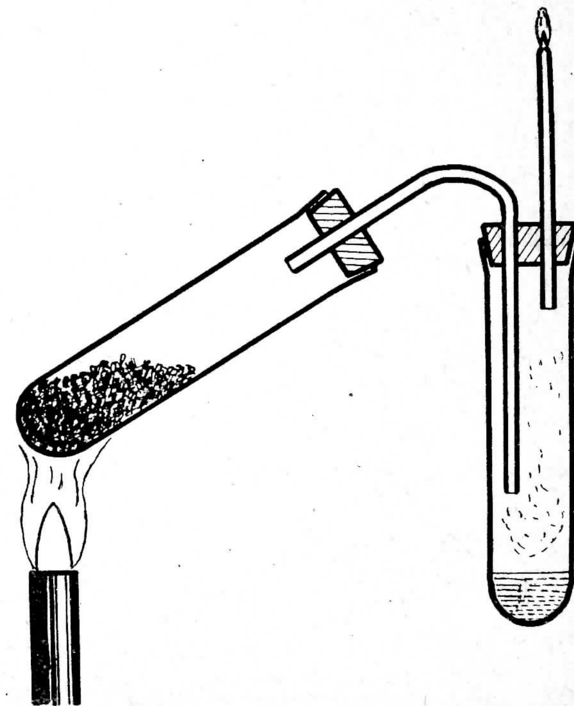
je mekan, tvrdoća mu je 1. Dobro vodi toplinu i elektricitet. Od grafita se prave lonci za taljenje kovina, jer se on ne tali. Njime se mažu željezni predmeti, da ne zarđaju. U galvanoplastici ga upotrebljavaju zato, što vodi elektricitet, pa se njim premazuju predmeti, koji sami ne vode elekricitet. Upotrebljava se i za elektrode i za pravljenje olovaka. Smjesa grafita i gline miesi se i preša u tanke šibke, koje se suše, da otvrdnu, i onda ulažu u drvo. Ako u smjesi ima više grafita i manje gline, onda je olovka mekša. a ako ima manje grafita i više gline, onda je olovka tvrđa. Grafit se dobiva i na umjetni način iz koksa ili antracita.

A m o r f n i u g l j i k se nalazi sitno razdieljen u nekim rudama kao grafitoid ili šungit (po mjestu Šungi u Rusiji). Boje je crne i kovinskog sjaja. Dobro vodi toplinu i elektricitet, a kod visoke temperature izgara lakše od diamanta i grafita u CO_2 i to bez plamena. Dobro je reduktivno sredstvo. Od gotovo čistog amorfnog ugljika sastoji se i čađa. Tvari, u kojima ima mnogo ugljika, na pr. ulja i smole, gore bez dovoljne količine zraka čađavim plamenom. To je n e p o d p u n o i z g a r a n j e.

P. 126. Zatvorimo dovod zraka u Bunsenovu plameniku, zapalimo plin i u svietli plamen, što se dimi, stavimo hladnu porculansku zdjelicu. Na njoj se uhvati čađa.

Od čađe prave tiskarsko crnilo, tuš i crnu boju. Kod suhe destilacije kamenog ugljena nahvata se u retortama tvrdi retortni ugljen, koji je amorfan i koji služi u elektrotehnici za galvanske baterije i za lučne svjetiljke. Te tri vrste ugljika su vrlo različite, ali izgaranjem daju sve isti oksid CO_2. Ugljik je četverovalentan.

Suha destilacija. *P. 127.* U kušalicu od težko taljiva stakla metnemo drvene pilovine ili nekoliko drvenih štapića. Kušalicu učvrstimo u stalku u kosom položaju. Otvor začepimo čepom, kroz koji prolazi cjevčica u drugu kušalicu. Ova druga kušalica ima još jednu cjevčicu (odvodnu), gore zašiljenu (sl. 76.). Oprezno grijemo pilovinu, pa će iz nje početi izlaziti neki plinovi. Jedan dio tih plinova zgusne se (kondenzira se) u drugoj kušalici u katranastu tekućinu, a drugi dio izlazi na zašiljenu ciev. Tu se mogu ti plinovi i zapaliti. Doskora pougljeni pilovina.

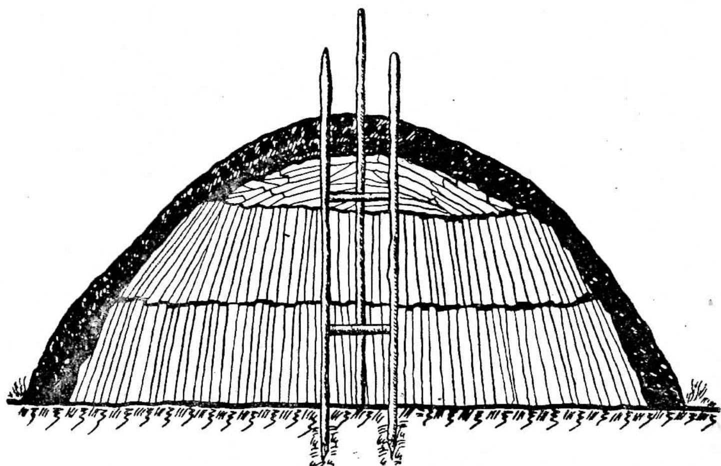


Sl. 76. *Suha destilacija*

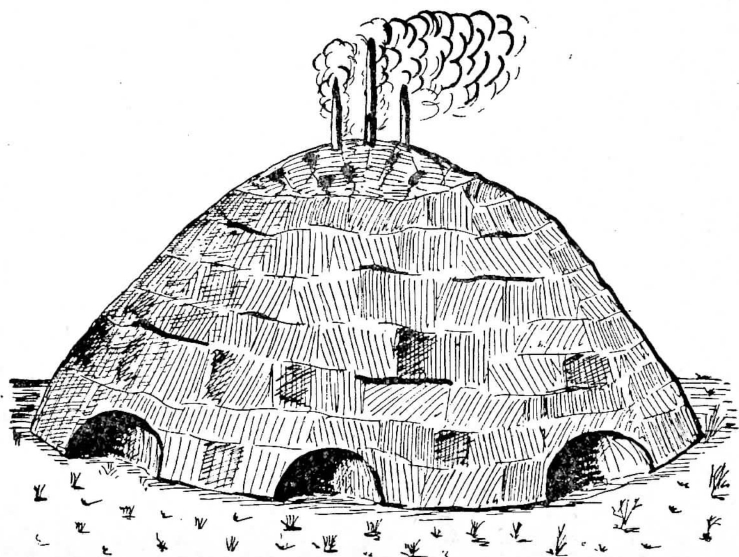
*

Takvo grijanje organskih tvari bez pristupa zraka zove se suha destilacija.

Drveni ugljen. Ugljari prave drveni ugljen pougljivanjem drva u šumama. Drvo se složi oko stožera, pokrije zemljom i podpali kroz stožer. Prizemnim kanalima pušta se po malo zrak, a dim izlazi na otvor oko stožera (sl. 77. 78.). To traje nekoliko dana. Za to vrieme jedan dio drva izgori, ali veći dio pougli. Onda se naslaga odkrije i ugasi užareni ugljen. Danas se dobiva drveni ugljen i kod suhe destilacije drva, koja se vrši tvornički zato, da bi se dobili različiti važni plinoviti i tekući proizvodi.



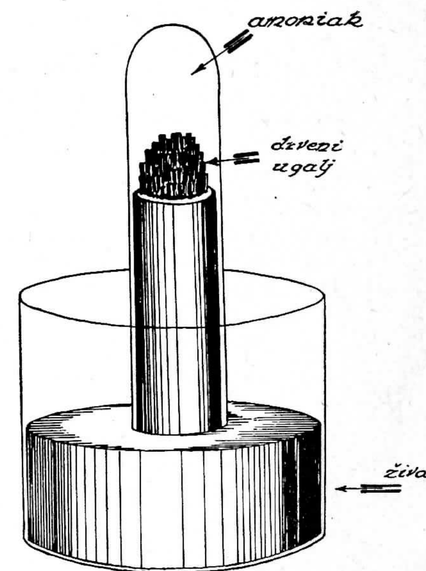
Sl. 77. *Dobivanje drvenog ugljena (prerez)*



Sl. 78 *Dobivanje drvenog ugljena*

Drveni ugljen se upotrebljava kao gorivo. Gori gotovo bez plamena i ostavlja vrlo malo pepela (oko 1%). Ima u njemu 87—91% ugljika. Upotrebljava se u kovačnicama, zatim za redukciju željeznih ruda i za pravljenje crnog baruta. Za barut je najbolji ugalj od johovine (ivovine, jalševine) i jablana. Drveni je ugalj tvrd i šupljikav (prorozan). Zgušnjava plinove na svojoj površini i upija ih, adsorbira. Upija mirise i boje, pa se zato upotrebljava za čišćenje sirovog špirita i drugih tekućina. Voda za piće, koja nije čista, procjeđuje se preko ugljena, pa izgubi smrad i boju. Na brodovima čuvaju vodu u bačvama, koje su iznutra pougljene. Drveni ugalj prieči gnjiljenje organskih tvari, pa se zato drveni stupovi pougljene prije, nego što se zakopaju u zemlju.

P. 128. Malo veću kušalicu napunimo plinovitim amoniakom i metnemo s otvorom prema dolje u veću posudu, u kojoj ima žive. Ako sad uzmemo komad drvenog uglja i podmetnemo ga pod otvor kušalice, on će se dignuti u kušalici nad živu. Doskora će se živa početi u kušalici dizati u vis, jer ugalj upija amoniak u sebe (sl. 79.).



Sl. 79. *Drveni ugljen adsorbira amoniak*

Životinjski ili animalni ugljen. Dobiva se pougljenjem krvi i mesa, a koštani ugljen ili spodium dobiva se pougljivanjem kosti, iz kojih je najprije izvađena mast. Takvi je ugalj šupljikaviji od drvenoga i zato bolje uklanja boje. Upotrebljava se u tvornicama šećera, gdje se šećerni sok procjeđuje preko uglja, da mu se ukloni boja. Služi i kao liek kod probavnih bolesti.

Aktivni ugljen. Dobiva se različitim posebnim priređivanjem. Kod njega je osobito jaka sposobnost adsorpcije. Upotrebljava se pri radu u kemijskim laboratorijima i u maskama protiv zagušljivih plinova. Može se dobiti tako, da se šljivine koštice natope (impregniraju) cinkovim kloridom i pougljene kod 700° C.

P. 129. Običnoj vodi dodamo malo tinte tako, da bude modro obojena. U staklenoj boci kuhamo takvu vodu s nešto animalnog ugljena i prociedimo kroz filtar. Voda se odbojadiše.

Prirodni (fosilni, rudni) ugljen. Osim umjetnog ugljena ima i prirodnog ugljena, koji se u glavnom sastoji od različitih spojeva ugljika, vodika, dušika i kisika. On je nastao pougljivanjem biljaka, koje su davno došle pod naslage zemlje ili pod vodu. Tu se vrše slični procesi kao kod suhe destilacije, jer ni tu nema kisika, a uz to je još veliki tlak. Što je dublje u zemlji, to je veća temperatura. Tako su se biljke, koje se u

glavnom sastoje od spojeva C, H, N, O i S, kroz dugi niz godina sve više razgrađivale i postajale sve bogatije ugljikom. Što dulje stoje i što su dublje dospjele pod zemlju, to više imaju ugljika. Vremenom im se mienja i vanjski izgled. Čitav taj proces zove se k a r b o n i z a c i j a. Prema stupnju karbonizacije razlikujemo ove vrste ugljena: antracit, kameni ugljen, smeđi ugljen i treset.

A n t r a c i t ima 90 do 95% ugljika i u njemu je karbonizacija skoro podpuna. Zato se riedko kada sačuvala struktura onoga bilja, iz kojega je postao. Crne je boje i staklenog sjaja. Gori bez dima i čađe i ostavlja vrlo malo pepela. Zapali se istom kod visoke temperature i razvija jaki žar. Potrebno mu je mnogo kisika za izgaranje, pa se kao gorivo može upotrebiti samo u pećima s neprekidnom i jakom promahom. Jedan kilogram antracita daje izgaranjem 8000 do 9000 kalorija. Ima ga mnogo u Sjevernoj Americi i Kini, a u Europi malo.

K a m e n i (c r n i) u g l j e n ima 75 do 90% ugljika. Biljna struktura je donekle sačuvana. Crno je obojen. Ima ga više vrsta, pa su jedne vrste staklaste sjajnosti, a druge smolaste ili mastne sjajnosti. Gori jasnim plamenom. Višeput ima u njemu pirita, pa se može i sam zapaliti. Upotrebljava se kao gorivo, za dobivanje koksa i razsvjetnog plina. Jedan kg razvija 7000 do 8000 kalorija. Mnogo ga ima u Americi, Kini, Englezkoj i Njemačkoj.

P. 130. Malo kamenog uglja grijemo u kušalici. Razvija se dim. U taj dim metnemo vlažni crveni lakmusov papir. Papir pomodri.

S m e đ i (m r k i) u g l j e n ima 55 do 75% ugljika. Biljna struktura je sačuvana. Ima ga različitog. Starije vrste su crne, a mlađe smeđe, ali stučen u prah je smeđ, dok je kameni ugalj crn. Ona vrsta, kod koje se jasno vidi struktura drveta, od kojeg je postao, zove se l i g n i t. Smeđi se ugalj lakše zapali od kamenog uglja, gori čađavim plamenom, razvija neugodan miris i ostavlja prilično pepela. Jedan kg razvija 3000 do 7000 kalorija. Ima ga dosta svuda po svietu, pa i kod nas. U Hrvatskoj su glavna nalazišta Golubovac, Ivanec, Konjšćina, Samobor, Kutjevo, Vrdnik, Tuzla, Zenica, Kakanj, Banja Luka, Mostar, Siverić, Velušić, Sinj.

T r e s e t ima 50 do 60% ugljika. To su izprepleteni ostatci močvarnih biljaka, osobito mahovina, koje su se tek počele pod vodom pougljivati. Upotrebljava se za gorivo i za stelju. Ima dosta vlage u sebi. Izgaranjem daje mnogo pepela. Goriva mu je vriednost dosta mala. Jedan kg treseta daje 2500 do 5500 kalorija. Važna su i poznata tresetišta u Irskoj i Njemačkoj.

Naslage ili slojevi uglja nalaze se obično u većim ili manjim dubinama, pa se prave rovovi, da se do njih dođe. Smeđi se ugalj može naći i blizu površine zemlje, pa se odstrani sloj zemlje i onda kopanjem vadi ugalj. Ugalj se mnogostruko izkorišćuje u veleobrtu i u kućanstvu. Veliki veleobrt razvile su one države, koje imaju bogata nalazišta uglja. Kod suhe destilacije kamenog uglja dobiva se k o k s kao zaostatak. On je sive boje, sjajan, šupljikav, vrlo je tvrd, gori težko, ali daje mnogo

topline. Upotrebljava se kod dobivanja željeza iz željeznih ruda i kao gorivo. Uz koks se dobiva razsvjetni plin i mnogo različitih destilacijskih proizvoda, kao na pr. amoniačna voda i katran. Iz katrana se dobiva vrlo mnogo različitih spojeva i preparata. Iz sitnog ugljena prave se b r i k e t i tako, da se ugljenu doda malo katrana i u kalupima stisne sve u krute komade. Briketi služe za loženje.

Ugljični dioksid. CO_2. Gorenjem ugljika uz dovoljan pristup zraka nastaje ugljični dioksid:



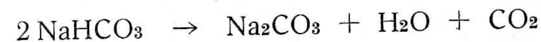
$$C + 2O \rightarrow CO_2$$

I diamant i grafit i amorfni ugljik sagore u ugljični dioksid, kad ih zagrijavamo na višu temperaturu. Ali mnogo lakše se ugljik spaja s kisikom, kad se nalazi u spojevima, nego kad je elementaran. Pri tom se razvijaju velike količine topline, koja razara tvari i zagrijava okolinu. Kod svih tih gorenja uz dovoljan pristup zraka nastaje CO_2. On se stvara ne samo kod gorenja organskih tvari, nego i kod truljenja i razpadanja, kod vrenja i disanja. U zraku ga uviek ima. Na nekim mjestima izlazi i iz unutrašnjosti zemlje. Naveliko se dobiva CO_2 žarenjem karbonata ili bikarbonata. Tako na pr. žarenjem kalcijeva karbonata:



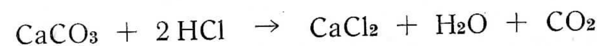
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

ili natrijeva bikarbonata (kiselog karbonata):



$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Naveliko se dobiva i u tvornicama alkohola, gdje nastaje kod vrenja. Za pokuse obično se priređuje tako, da se komadići mramora preliju solnom kiselinom:



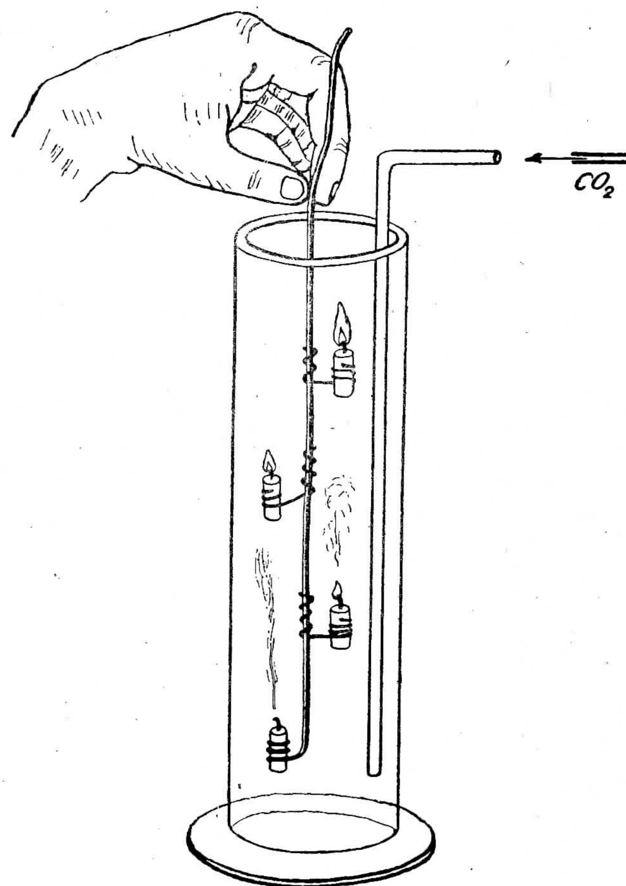
$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

To se može načiniti u Kippovoj spravi ili jednostavno u bočici, koju začepimo čepom, kroz koji prolazi staklena ciev.

P. 131. Razvijamo CO_2 i uvodimo ga u stakleni valjak, u koji pustimo žicu, na koju je pričvršćeno nekoliko zapaljenih svieća. Svjećice se postupno gase, najprije najdonja, zatim ona malo viša i tako redom (sl. 80.). CO_2 je teži od zraka.

P. 132. Razvijamo CO_2 i uvodimo ga u staklenu čašu. Unošenjem zapaljene svjećice u tu čašu vidimo, do koje visine se čaša napunila sa CO_2. Kad čaša bude puna, uzmemo drugu jednako veliku čašu i prelijemo u nju CO_2 (sl. 81.). Sad možemo zapaljenom svjećicom ustanoviti, koliko smo CO_2 prelili.

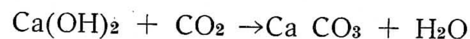
P. 133. U stakleni valjak uvodimo neko vrieme CO_2, a zatim pustimo u njega mjehur od sapunice. Mjehur lebdi na granici CO_2 i zraka. Ako dalje uvodimo CO_2, mjehur se diže u vis.



Sl. 80. *Svieće se gase u ugljičnom dioksidu*

Ugljični dioskid je plin bez boje, skoro bez mirisa (bocka malo u nos), a okusa kisela. Od zraka je 1½ puta teži, zato se može držati u čašama i prelievati iz posude u posudu. U t. zv. »Pasjoj spilji« kod Napulja ga ima na dnu, pa se psi tamo uguše, jer on ne podržava ni gorenja ni disanja. Nije otrovan. U mnogim vulkanskim krajevima izlazi iz zemlje u velikim količinama. Kad kod vinskog vrenja nastane u podrumima, onda se zbog težine skuplja pri dnu i iztiskuje kisik. Ako ga mnogo nastane, onda je opasno zaći u takav podrum, jer se može u njemu ugušiti. U napuštenim bunarima (zdencima) često se skuplja CO_2, a i kad se kopa novi bunar, treba na to paziti. U svim tim slučajevima treba najprije spustiti zapaljenu svieću unutra. Ako se svieća utrne, onda treba uzeti slame, namočiti je u vapneno mlieko i baciti u podrum ili bunar. Nakon nekog vremena treba opet pokušati sa sviećom. Tek kad svieća bude i dalje gorjela, može se bez opasnosti sići.

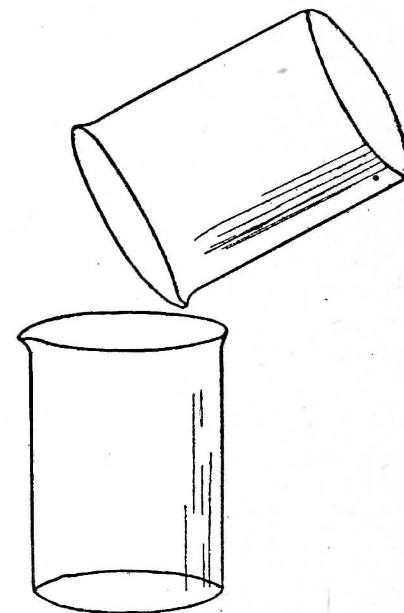
P. 134. U čašu uvedemo CO_2 i sviećom pokažemo, dokle se je napunila. Malo vate namočimo u vapneno mlieko, (ugašeno vapno, kalcijev hidroksid) i metnemo u čašu. Poslije nekoga vremena može se svieća spustiti u čašu i ne će se utrnuti. Kalcijev hidroksid se spaja s ugljičnim dioksidom u kalcijev karbonat i vodu:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow Ca\ CO_3 + H_2O$$

Gotovo u svakoj vodi ima malo raztopljenog CO_2 i ta voda ima svježi okus. Ako ga ima mnogo, onda se takva voda zove kisela voda, na pr. jamnička. U želudcu olakšava probavu i djeluje ugodno.

U trgovini dolazi u željeznim bocama pod velikim tlakom (50 atm.). Takve boce upotrebljavaju gostioničari da pomoću tlaka ugljičnog dioksida dižu pivo iz bureta i toče. On daje i svježi okus pivu. Troši se za pravljenje soda-vode i drugih pjenušavih pića.



Sl. 81. *Prelievanje ugljičnog dioksida*

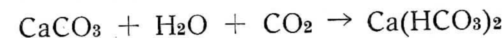
Otopina CO_2 u vodi je kiselasta i oboji lakmus crveno, dakle je to kiselina. To je ugljična kiselina H_2CO_3. Čista se ne može dobiti, jer se odmah razpada na H_2O i CO_2:



$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Kao dvobazična kiselina čini dva niza soli. Prvi niz su kiseli karbonati (hidrokabonati, bikarbonati), u kojima je samo jedan vodikov atom zamienjen kovinom, na pr. $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$. Drugi niz su neutralni (normalni) karbonati, u kojima su oba vodikova atoma zamienjena atomima kovine, na pr. Na_2CO_3, $CaCO_3$.

Normalni karbonati magnezija, kalcija, željeza i drugih kovina težko su topivi u vodi, a njihovi hidrokarborati su topiviji. U prirodnoj vodi ima nešto malo otopljenog CO_2, pa voda prolazeći kroj slojeve karbonata pretvara te karbonate u hidrokarbonate i otapa ih. Na pr.:



$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Tako voda s CO_2 izazivlje različite promjene u zemaljskoj kori. Takva se voda zove tvrda voda. Kad takvu vodu kuhamo, onda hidrokarbonati odpuštaju CO_2 i pretvore se opet u karbonate, koji se izluče, jer su težko topivi ili netopivi. Zato se tvrda voda kuhanjem zamuti:



$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

P. 135. Ako u vapnenu vodu uvodimo CO_2, ona se zamuti, jer nastaje kalcijev karbonat, koji se ne topi, nego izluči:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

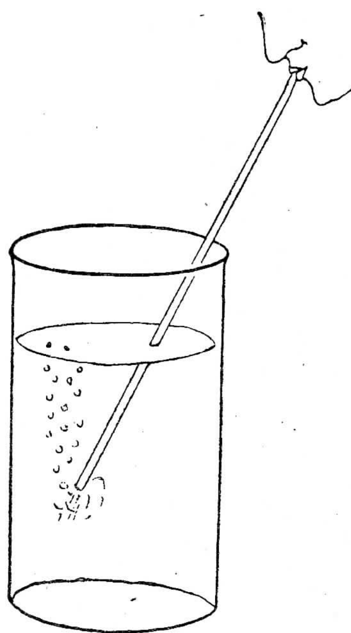
Ako i dalje uvodimo CO_2, voda će se opet razbistriti, jer se načini topivi kalcijev hidrokarbonat:



$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Ako sad takvu bistru otopinu zakuhamo, opet će se zamutiti, jer se izluči $CaCO_3$.

Ugljični dioksid je vrlo važan u prirodi. Njega absorbiraju (upijaju) biljke, pa ga u zelenom lišću i ostalim zelenim dielovima spajaju s vodom i pretvaraju u složenije spojeve kao na pr. šećer, celulozu i škrob. Pri tom odpuštaju biljke u zrak kisik. Za to pretvaranje potrebne su velike količine energije, koju biljke dobivaju od sunca. Kao posrednik služi zelena boja u lišću, koja se zove klorofil. Biljke nagomilavaju energiju u svom tielu, pa se ona poslije može na različite načine upotrebiti: ili se sagori, ili biljku pojedu životinje, od nje izgrađuju svoje tielo, a čovjek se opet hrani i biljkama i životinjama. O zelenoj biljci ovisi život i živo-tinja i ljudi, jer je ona jedina u stanju, da anorgansko tvorivo pretvara u organsko. Čovjek i životinje udišu kisik, pa među ostalim i onaj, što ga biljke izdišu, a izdišu ugljični diosid, koji opet uzimaju biljke. I tako ugljični dioksid teče neprestano u kružnom procesu u prirodi.



Sl. 82. *Čovjek izdiše ugljični dioksid*

P. 136. U posudu, u kojoj je bistra vapnena voda, izdišemo kroj staklenu cjevčicu zrak iz pluća. Vapnena voda će se zamutiti. Tako se pokazuje, da čovjek izdiše CO_2 (sl. 82.).

Ugljični dioksid upotrebljava se kod pravljenje sode i kod čišćenja sladkog soka kod dobivanja šećera.

Kad se iz čelične boce, gdje je pod velikim tlakom, naglo pusti u vreću, onda se skrutne. Danas upotrebljavaju skrutnuti ugljični dioksid kao suhi lied za hlađenje i za liečenje nekih kožnih bolesti.

U malim spravama za gašenje vatre (na pr. »Minimax«) proizvodi se, kad uztreba, ugljični dioksid iz otopine sode (natrijeva karbonata) ili sode bikarbone (natrijeva hidrokarbonata) djelovanjem solne ili sumporne kiseline. Kiselina se nalazi u zataljenoj staklenoj posudi, koja je obkoljena kovinskom mrežicom. Iznad staklene posude nalazi se kovinski klin. Sprava se obično nalazi obješena o zidu. Ako se slučajno pojavi požar, sprava se uhvati za ručku R, lupi o pod tako, da se kovinski klin K potisne unutra i razbije staklenu posudu sa sumpornom kiselinom, koja se nalazi u kovinskoj mreži M. Kiselina se razlije i djeluje na otopinu sode tako, da iz nje razvije mnogo CO_2. Ovaj potjera svojim tlakom na otvor O tekuću smjesu, kojom se onda gasi vatra (sl. 83.).



$$Na_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + 2\ H_2O + CO_2$$



$$2\ NaHCO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + 2\ H_2O + 2\ CO_2$$

P. 137. U stakleni valjak čvrstih stiena od 150 ccm metne se otopina od 5 g natrijeva bikarbonata u 130 ccm vode. U malu staklenu kuglicu

metne se 2 ccm 25 postotne solne kiseline. Valjak se začepi čepom, kroz koji prolazi odvodna ciev i jedna ciev, koja je gore zataljena. Ta se ciev namjesti tako, da u nju dođe držak one kugliče (sl. 84.). To je sad uzorak malene ručne sprave za gašenje požara. Čep treba dobro držati rukom, eventualno i privezati. Kad zataljenu staklenu ciev malo utisnemo kroz čep u valjak, ona zdrobi staklenu kuglicu, solna se kiselina razlije i razvija se CO_2, koji potjera otopinu kroz drugu ciev napolje i štrca u prilično dugom mlazu.

Ugljični monoksid. Kad ugljik gori bez dovoljnog pristupa zraka, nastaje ugljični monoksid:



$$C + O \rightarrow CO$$

Nema ga u prirodi. Ako se oksalna kiselina grije sa sumpornom kiselinom, to joj sumporna kiselina oduzima počela vode i dobije se smjesa CO_2 i CO:



$$C_2H_2O_4 - H_2O \rightarrow CO_2 + CO$$

Ako se ta smjesa vodi kroz vapnenu vodu, onda će CO_2 ostati tamo, a CO prolazi, pa se može odmah uhvatiti.

CO nastaje redukcijom ugljičnog dioksida usijanim ugljenom:



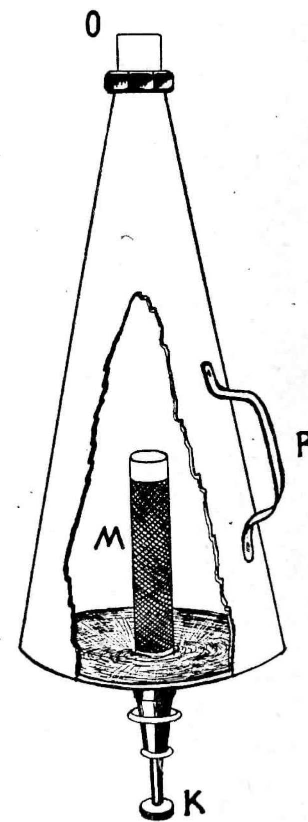
$$CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$$

To se događa u visokim pećima za dobivanje sirovog željeza, u generatorima, a može se dogoditi i u pećima, kojima se griju sobe, ako nema dovoljno kisika.

Ugljični monoksid je plin bez boje i mirisa. U vodi je malo topiv. Može se zapaliti, pa gori modrikastim plamenom i prelazi u CO_2:



$$CO + O \rightarrow CO_2$$



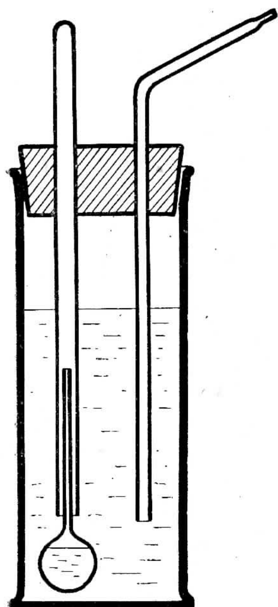
Sl. 83. *Ručna sprava za gašenje požara*

Onaj modrikasti plamen iznad žeravice na ognjištima i u peći nastaje, kad gori CO.

Zato, što prima kisik i izgara u CO_2, saluži CO kao važno reduktivno sredstvo u metalurgiji (dobivanju kovina). Kod viših temperatura oduzima kovinskim oksidima kisik i reducira ih na čiste kovine.

CO je vrlo otrovan. Vrć vrlo male količine udisane uzrokuju glavobolju i nesvjesticu, a malo veće i smrt. Ako u zraku ima CO, to se on čvrsto spoji s hemoglobinom u krvi u spoj karbonilhemoglobin. Taj putuje krvotokom tamo i natrag, ali se ne razpada, jer se stalan. Što više

ima CO i što dulje boravi čovjek u takvom prostoru, to više se hemoglobina onesposobi za prenošenje kisika, pa se zato čovjek otruje i umire. Zrak, u kome ima samo 0,5% CO, smrtonosan je. Kao protuotrov najbolji liek je čisti zrak; zato odmah treba otvoriti sva vrata i prozore. Najčešće se dešavaju takva trovanja, kad u pećima nema dovoljno propuha, pa nastane CO, ili kad se ostavi otvoren pipac razsvjetnog plina, jer i u njemu ima CO.



Sl. 84. *Model ručne sprave za gašenje požara*

Ugljični disulfid. To je bezbojna tekućina, teža od vode i jako lomi svjetlost. Mora se čuvati na hladnom mjestu i dobro začepljen, jer hlapi. Njegove pare nastaju, kad se pare sumpora provode preko užarenog drvenog uglja:



$$C + 2\,S \rightarrow CS_2$$

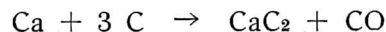
Ohlađivanjem pretvore se te pare u tekućinu. Vrije kod 46° C i lako hlapi već kod obične temperature. Otrovan je. Lako se zapali i gori plavim plamenom:



$$CS_2 + 3\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2$$

Upotrebljava se kao otapalo, jer lako otapa masti, ulja, smole, kaučuk, gutaperču, sumpor, fosfor i mnoge druge tvari. Uništava kukce i druge manje životinje. Protiv filoksere na vinovoj lozi izvrstno je sredstvo, kad se štrca u tlo. Upotrebljava se za čišćenje vune. Čisti CS_2 slabo miriše, a zbog nekih primiešanih sumpornih spojeva miriše po gnjiloj rotkvi.

Karbidi. Kod viših temperatura spaja se ugljik s nekim počelima u karbide. Žarenjem živoga vapna i koksa u električnoj peći nastaje kalcijev karbid:



$$Ca + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Kalcijev karbid daje s vodom plin acetilen, koji gori svietlim plamenom. Kalcijev karbid treba zato čuvati od vlage. Acetilen se upotrebljava za razsvjetu i za autogeno svarivanje kovina. Ima još mnogo drugih karbida, na pr. aluminijev karbid Al_4C_3.

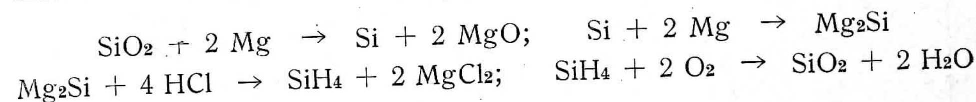
Vježbe: 1. Zašto se životinjski ugljen upotrebljava u domaćinstvu? 2. Zašto se u dnevnom životu upotrebljava grafit? 3. Ako 1 l CO_2 važe 1,96 g., koliko se litara i grama CO_2 dobije iz 50 g $CaCO_3$? 4. Koliko litara CO_2 nastaje gorenjem 10 g ugljika? 5. Koliko litara CO nastaje nepodpunim sagorievanjem 10 g ugljika, ako je 1 l CO težka 1,25 g? 6. Koliko postotaka kisika ima u CO i u CO_2? 7. Koliko litara CO_2 nastaje oksidacijom 1 l CO?

SILICIJ (KREMIK), Si = 28,06

Nalaženje. U prirodi se nalazi samo u spojevima, a to su silicijev dioksid i različiti silikati (soli silicijevih kiselina) zamršenog sastava. U kori zemaljskoj ga ima oko 26%, pa je iza kisika najrazprostranjenije počelo. Kako je ugljik važan za organski sviet, tako je silicij važan za anorganski. Gotovo u svem kamenju, koje izgrađuje gorje, ima silicija, kao na pr. u granitu, gnajsu, bazaltu, škriljevcu, glini i t. d. Razpadanjem prirodnih silikata dolaze silicijevi spojevi u oraću zemlju, iz ove u bilje, a odavde u životinje. Silicijevih spojeva ima u stabljikama i lišću žita i drugih trava, u dlakama, perju i zubima sisavaca, u oklopima alga kremenjašica.

Dobivanje. Silicij se dobiva redukcijom SiO_2 s Mg, Al ili C. Tehnički se dobiva redukcijom SiO_2 s ugljenom u električnim pećima.

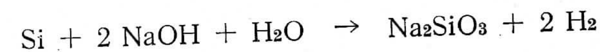
P. 138. 1,5 g suhog fino smrvljenog kremenog pieska, pomieša se s 1 g magnezijeva praška i grije u kušalici. Smjesa se zažari. Metnemo je u razr. HCl. Ostaje neotopljen smeđi prah Si. Jedan dio magnezija spaja se sa silicijem u magnezijev silicid: Mg_2Si, a ovaj daje sa solnom kiselinom samoupaljivi silikovodik: SiH_4, pa se zato vidi bieli dim.



$$SiO_2 + 2\,Mg \rightarrow Si + 2\,MgO; \qquad Si + 2\,Mg \rightarrow Mg_2Si$$
$$Mg_2Si + 4\,HCl \rightarrow SiH_4 + 2\,MgCl_2; \qquad SiH_4 + 2\,O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2O$$

Svojstva. Silicij je četverovalentan. Ima ga u dvie alotropske modifikacije, u amorfnoj i kristalnoj. Amorfni silicij je tamnosmeđi prašak. Na zraku žaren upali se i izgori svietlim plamenom u SiO_2. Topi se u fluorovodičnoj kiselini i u alkalnim hidroksidima. Uleđeni Si ledi se u teseralnom sustavu. Odporan je prema kemijskim utjecajima. Dobro vodi elektricitet. S kovinama se silicij spaja u silicide.

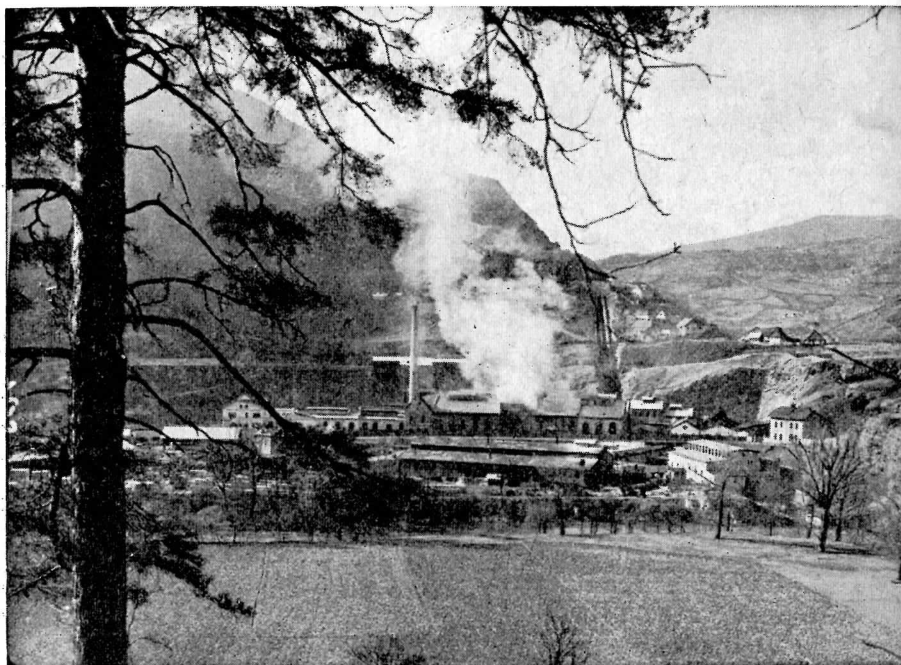
Upotreba. Kod procesa dobivanja silicija dobiva se t. zv. ferosicilij sa 70% Si, koji se upotrebljava kod dobivanja posebnih vrsta željeza. On pojačava čvrstoću čelika i povisuje njegovu odpornost prema kiselinama. Velika tvornica ferosilicija nalazi se u Jajcu (sl. 85.). Na slici se vidi gore vanjski izgled tvornice, koja proizvodi ferosilicij sa 75—95% silicija (a uz to još i klor, kaustičnu sodu, tetrakloretan, trikloretilen, dikloretilen, perkloretilen, pentakloretan, heksakloretan, cinkov klorid i klorno vapno). Si se upotrebljava za dobivanje vodika, kojim se pune baloni, tako da se njim djeluje na natrijevu lužinu:



$$Si + 2\,NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2\,H_2$$

Silicijev dioksid. U prirodi se nalazi amorfan i uleđen. Amorfni SiO_2 zove se opal i ima u sebi još i vode u različitim količinama. Nastaje raztvorbom silikatnog kamenja. Može biti i bezbojan i obojen. Kad je izbrušen, površina mu se blista, a više puta izgleda, kao da iz njega izbijaju šarene iskre. To titranje boja zove se opaliziranje. Dolazi odatle, što u opalu ima pukotina, koje su izpunjene zrakom. Opali se upotrebljavaju za ukras. Kosturi kremenjašica sastoje također od SiO_2, i čine t. zv. kremenu zemlju.

Uleđeni SiO_2 zove se kremen. To je najrazširenija ruda u prirodi i čini goleme naslage, a dolazi i kao bitni sastavni dio mnogoga kamenja. Trošenjem ovakvog kamenja nastaje kremeni piesak. Kada se kremena zrnca sliepe rudnim vezivom, nastaje pješčano kamenje ili pješčenjaci. Kremen se ledi heksagonski i dolazi najčešće u kombinaciji prizme s piramidom. U šupljinama i pukotinama kamenja dosta se često mogu naći liepo razvijeni kristali kremena. Često se srastu po dva kristala i tvore kremenske sraslace. Ima ga i u zrnatim i gustim nakupinama. Mnoge su vrste vrlo liepe boje od različitih primjesa, pa se upotrebljavaju kao drago i uresno kamenje. Bezbojni i prozirni kremen zove se prozirac, ljubičasti ametist, žuti citrin, crni čađavac. Od zrnatih vrsta kremena



Sl. 85. *Tvornica ferosilicija u Jajcu*

najpoznatiji su bieli i neprozirni mliečnjak, zeleni prazem, ružičasti ružičnjak, modri safirni kremen, žućkasti ili smeđi avanturin, mačje oko, koje se prelieva zelenkasto-sivom bojom, i tigrovo oko, koje se prelieva žutom bojom. Guste vrste kremena su kalcedon, ahat, bjelutak, kremen kresivac, jaspis, kremeni škriljac i lidit.

Kremen se mnogovrstno upotrebljava. Dok još ljudi nisu poznavali kovine, služio im je kremen za oruđe. Prije pronalazka žigica upotrebljavao se kremen kresivac za proizvodnju vatre. Komadićem čelika udaralo se o kremen, pa se odkidao trenjem usijani komadić čelika i kao iskrica pao na suhu gubu (trud), koja se držala pod kremenom. Guba bi se zapalila i tinjala, pa se je vatra mogla dalje razpirivati. Kremen se upotrebljavao i u puškama kremenjačama za paljenje baruta. Kremeni piesak upotrebljava se za žbuku, za proizvodnju stakla, porculana, kamenine i opeka u vatri stalnih (dinas-opeke). Od crnog lidita se prave brusovi, a

zlatari ga upotrebljavaju za razpoznavanje zlata (kamen kušač). Zlatnim predmetom se povuče crta po pločici lidita i nakvasi onda dušičnom kiselinom. Ako crte nestane, onda predmet nije zlatan, jer se zlato ne topi u HNO_3. Pješčenjaci se upotrebljavaju kao građevno kamenje. Ahati služe kao podložke kod osjetljivih vaga i za tarionice (mužare). Mnoge se vrste upotrebljavaju za točne utege i za optičke sprave. Kremena zemlja služi za pripravljanje dinamita, jer upija tekućine, zatim služi za izolacije. Uleđeni SiO_2 se raztapa u HF, a u drugim se kiselinama ne raztapa. U električnim pećima ili u plamenu praskavca (2000°) tali se i prelazi u kremeno staklo. Ono podnosi vrlo veliku temperaturu i nagle promjene temperature; zato se od njega prave kemijske posude, koje se mnogo upotrebljavaju mjesto platinskih. Užareni lončić od kremenog stakla ne puca, kad se stavi u hladnu vodu. Kremeno staklo propušta ultraljubičaste zrake i stoga se upotrebljava za t. zv. kremene svjetiljke, koje služe u medicini.

Staklo. Obično staklo ima sastav $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$, a dobiva se taljenjem smjese kremenog pieska SiO_2, vapnenca $CaCO_3$ i sode Na_2CO_3. Raztaljena staklena masa se lieva u staklene ploče ili se u nju umoči dugačka šuplja ciev, te se uhvati nešto te mase, pa se onda duše i vrti u kalupu, i tako se dobiju različite boce. Danas to rade i strojevi. Tvrdo staklo se zove kalijevo, jer mjesto Na ima K, pa se mjesto Na_2CO_3 mora uzeti K_2CO_3. Sastav mu je $K_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$. Olovno staklo ima sastav $K_2O \cdot PbO \cdot 6\,SiO_2$, a upotrebljava se kao kristalno staklo. Danas ima mnogo vrsta posebnog stakla, koje je odporno prema različitim promjenama i kiselinama. Tako na pr. jensko staklo za kemijsko posuđe ima sastav $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$.

Po nalazima u starim grobovima vidi se, da su Egipćani znali za staklo već oko 3000. godine pr. Kr. Od njih su naučili praviti staklo Grci i Rimljani, koji su to onda dalje širili po Europi. Bizant (Carigrad) i Mletci (Venezia) poznati su kao mjesta, gdje se pravilo staklo. U srednjem vieku nalazimo naprave za pravljenje stakla u šumama Tiringije i Češke. U to vrieme bilo je staklo još dosta riedka i skupocjena stvar.

Tek u 19-om stoljeću omogućio je napredak tehnike i kemijskog i fizikalnog iztraživanja (dobivanje sode, nove peći, i t. d.) razvoj priređivanja i obrađivanja stakla. Ne samo da su sniženi troškovi proizvodnje stakla, nego se i poboljšalo obrađivanje stakla i njegova svojstva. Tako se sve više upotrebljavalo staklo u kemijske i fizikalne svrhe (čaše, kušalice, cievi, leće i t. d.).

U novije se vrieme osim staklene vune prave i staklene niti, koje imaju debljinu od 0,002 do 0,01 mm, pa se mogu namatati (sukati) kao i niti umjetne svile i od njih se može praviti tkanje, koje je odporno prema vodi, vatri, kiselinama i lužinama.

Staklena se vata u novije vrieme mnogo upotrebljava kao sredstvo za zaštitu kod vodova i kotlova, da se spriječi gubljenje topline, i kod gradnje stropova, krovova i zidova. Služi i kao sredstvo za zaštitu od zvuka, na pr. protiv buke motora. Danas se iz stakla prave još i cievi i hladila velikih dimenzija.

Silicijeve kiseline. SiO_2 je anhidrid silicijeve kiseline, ali se ipak ne topi u vodi, te prema tome ne može neposredno s vodom dati silicijevu kiselinu. On se topi u bazama i tada nastaju soli silicijeve kiseline:

silikati. Kad se kremeni piesak pomieša sa četverostrukom količinom sode (natrijeva karbonata) i grije u željeznom lončiću, onda se smjesa raztali i iz nje izlaze mjehurići CO_2, a u lončiću zaostane staklasta tvar, koja se zove v o d e n o s t a k l o. To je natrijev silikat:



$$SiO_2 + 2\,Na_2CO_3 \rightarrow Na_4SiO_4 + 2\,CO_2$$

To se vodeno staklo lako topi u vodi. Njime se impregnira drvo, papir i tkanine, pa postanu neupaljive. Iz smjese vodenog stakla, žeženog vapna i krede priređuje se maz (kit). Iz smjese vodenog stakla, pieska i cementa izrađuje se umjetno kamenje.

P. 139. Na stakalce od ure metnemo malo vodene otopine vodenog stakla i dodamo malo solne kiseline. Nastane talog ortosilicijeve kiseline:



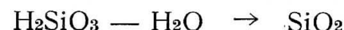
$$Na_4SiO_4 + 4\,HCl \rightarrow 4\,NaCl + H_4SiO_4$$

Sušenjem gubi molekula ortosilicijeve kiseline jednu molekulu vode i prelazi u metasilicijevu kiselinu:



$$H_4SiO_4 - H_2O \rightarrow H_2SiO_3$$

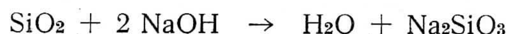
Metasilicijeva kiselina gubi također grijanjem jednu molekulu vode i prelazi u silicijev dioksid:



$$H_2SiO_3 - H_2O \rightarrow SiO_2$$

Soli ortosilicijeve kiseline zovu se ortosilikati, a soli metasilicijeve metasilikati.

Taljenjem SiO_2 s krutom lužinom nastaje natrijev metasilikat:

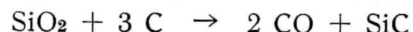


$$SiO_2 + 2\,NaOH \rightarrow H_2O + Na_2SiO_3$$

U prirodi ima čitav niz silikata i t. zv. polisilikata. To su sve soli različitih silicijevih kiselina, koje ne postoje same. U vodi se tope samo silikati kalija i natrija, ali ako u vodi ima CO_2, onda se tope i drugi. Kovina se veže na ugljičnu kiselinu, a silicijeva kiselina se oslobodi. Time se silikatno kamenje pretvara u topive karbonate i jednostavnije silikate. Od izlučene silicijeve kiseline postaje kremen.

Azbest. Neke vrste ruda amfibola i serpentina razvile su se vlaknasto u tankim vlaknima, pa ih zovemo azbestom. Amfibol je željezni i magnezijev silikat, a serpentin magnezijev silikat s vodom. Azbest se mnogo upotrebljava za priredivanje ploča, koje mogu izdržati visoku temperaturu, za odiela, koja služe kod gašenja požara, i za cjedilo u kemijskim laboratorijima.

Silicijev karbid, karborund. Grijanjem kremenog pieska i koksa uz dodatak obične soli kod 2000° C u električnoj peći načini se karborund:



$$SiO_2 + 3\,C \rightarrow 2\,CO + SiC$$

Tvrd je skoro kao diamant, pa se upotrebljava za bruženje i gladčanje nakitnog kamenja, stakla, čeličnih noževa i drugih stvari. Vrlo je odporan prema kemikalijama, jedino ga najedaju lužine.

Vježbe: 1. Kakvo kamenje se nalazi u okolici mjesta, u kome se nalaziš? 2. Znaš li, gdje ima kod nas tvornica stakla? (Hum na Sutli). 3. Zašto se vodeno staklo upotrebljava u kućanstvu?

KOLOIDI

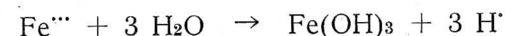
Suspenzije. Stupanj disperzije. *P. 640.* U kušalici protresemo malo gline s dosta vode. Dobivamo mutnu tekućinu, kroz koju se ne vidi. U njoj se već i prostim okom mogu vidjeti sitne čestice krute tvari, a još bolje pod mikroskopom. Kad tekućinu ostavimo na miru, slegne se glina na dno poslije nekog vremena. To vrieme ovisi o veličini čestica; ako su veće, brže se slegnu. Za takvu smjesu kažemo, da je suspenzija gline u vodi. Što su manje čestice, to je veći d i s p e r z i t e t. Kod suspenzija su čestice tako velike, da suspenziju možemo procjeđivanjem očistiti od krutih suspendiranih čestica.

Mućkanjem ulja s vodom dobivamo e m u l z i j u, tu su čestice jedne tekućine razdieljene po drugoj tekućini. Poslije nekog vremena se i tu razdvoje čestice jedne tvari od čestica druge tvari. Kod dima su čestice krute tvari razpršene u plinu, a kod magle su čestice tekućine razpršene u plinu. Suspenzije zovemo krupnim disperzijama.

Prave otopine. *P. 141.* Otopimo malo obične soli (NaCl) u vodi. Otopina je bistra i prozirna i homogena, ako je dobro promiešamo. Ni prostim okom, ni sitnozorom se ne vide nikakve krute čestice. Kroz filtar prolazi sva tekućina. To je prava otopina. U njoj su čestice krutih tvari mnogo manje od čestica kod suspenzije, one su manje od pora na filtrir-papiru. To su molekule i ioni; zato prave otopine zovemo molekulskim i ionskim disperzijama.

Koloidne otopine. *P. 142.* U velikoj čaši ugrijemo 1 l destilirane vode do vrenja i dodajemo kap po kap čiste otopine željeznog klorida (feriklorida: $FeCl_3$), dok se tekućina ne oboji smeđe-crveno.

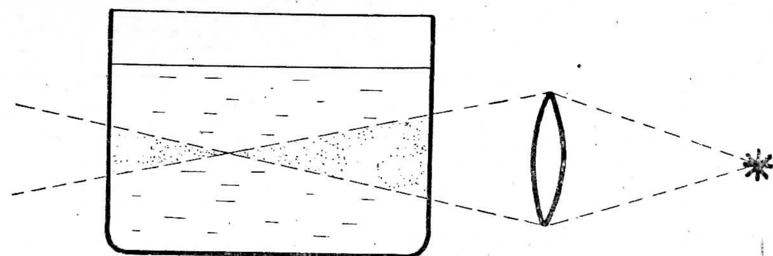
(Otopina $FeCl_3$ reagira zbog hidrolize kiselo. Ioni željeza tvore s OH-ionima vode nedisociirani ferihidroksid:



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,H^{\cdot}$$

Zbog toga, što se troše OH-ioni, poremeti se ravnoteža disociacije vode. Nove molekule vode se disociiraju i nastali OH-ioni reagiraju opet sa željeznim ionima. To ide dotle, dok se ne stvore velike količine slobodnih vodikovih iona. Onda nastane ravnoteža, jer postaje sve jača reakcija u suprotnom smjeru, od desna na lievo u jednačbi. Hidroliza je jača kod grijanja, otopina ima tada više $Fe(OH)_3$, zato je tamnija. Nedisociirani $Fe(OH)_3$ je najprije otopljen, a izlučuje se tek kod duljeg stajanja kao talog.)

Kad se gleda kroz otopinu prema svietlu, onda je bistra. Ali ako je metnemo u posudu s paralelnim stienama i pustimo zraku svjetlosti iz dosta jakog izvora svjetlosti, onda vidimo osvietljene i tamne dielove u tekućini (sl. 86.). Kod otopine NaCl toga nema. To je pojava poznata pod imenom Tyndallova fenomena. Svima je poznato, da se zraka svjetlosti vidi, kad se pusti u sobu kroz uzku pukotinu. Svaka čestica prašine, osvietljena sa strane, pokazuje se kao izvor svjetlosti. U otopini $Fe(OH)_3$ imamo dakle čestice, koje su veće od iona i molekula; kroz filtar prolaze. Pod sitnozorom ih ne možemo vidjeti, dakle su to čestice manje od 10^{-5} cm (ili 0,1 mikrona = 0,001 mm). One se mogu vidjeti pod ultramikroskopom, koji se temelji na Tyndallovu fenomenu. Ne vidi se oblik čestica, nego samo svietle točkice. U ultramikroskopu vide se čestice dimenzija od 10^{-5} do 10^{-7} cm (ili 0,1 do 0,001 mikrona). Takvu disperziju



Sl. 86. *Koloidne otopine pokazuju Tyndallov fenomen*

zovemo koloidnom disperzijom. Tvar u takvom razdieljenju zove se koloid, a ona u prvoj otopini kristaloid.

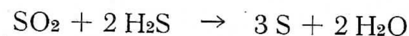
Dializa. *P. 143.* Razrieđenu smeđu toplu otopinu $FeCl_3$ metnemo u posudu sa dnom od celofana, pergamenta ili životinjskog mjehura. Tu posudu objesimo u veću posudu s toplom destiliranom vodom (sl. 87.). U toj vodi se mogu iza nekog vremena dokazati željezni i klorovi ioni. Mienjamo tu vanjsku vodu dotle, dok se više u njoj ne mogu dokazati klorovi ioni. Tekućina u nutarnjoj posudi ostaje ipak smeđa. To je dokaz da čestice nedisociiranog $Fe(OH)_3$ ne difundiraju kroz membranu, a čestice ioniziranog $FeCl_3$ difundiraju. Tako se pomoću ovakvih membrana mogu odieliti koloidi od kristaloida. To odjeljivanje se zove dializa, a sprava dializator.

BILJEŽKA. Obični filtri imaju pore velike 10^{-4} cm i kroz njih prolaze i prave i koloidne otopine. Danas se prave t. zv. u l t r a f i l t r i s porama velikim samo 10^{-6} cm, pa se koloidi odjeluju ultrafiltracijom, obično pomoću tlaka. Oni zaostaju na takvim ultrafiltrima.

Novo usavršavanje kod iztraživanja koloidnih tvari omogućio je e l e k r o n s k i m i k r o s k o p, koji mjesto običnoga svietla upotrebljava elektronske zrake. Pomoću tog mikroskopa mogu se vidjeti i fotografirati koloidne čestice s promjerom od 10^{-6} cm. Usavršavanjem toga mikroskopa vidjet će se i molekule.

Čestice veće od 10^{-5} cm	Čestice od 10^{-5} do 10^{-7} cm	Čestice manje od 10^{-7} cm
suspenzije	koloidne otopine	prave otopine
čestice se slegnu na dnu	čestice ostaju u tekućini	
ne prolaze kroz filtrirpapir	prolaze kroz filtrirpapir	
ne difundiraju kroz membrane		difundiraju
vide se u mikroskopu	vide se u ultramikroskopu	ne vide se ni u ultramikroskopu

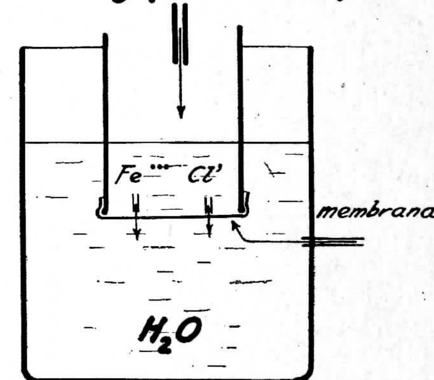
Dobivanje koloidnih otopina. *P. 144.* U otopinu, koja je za hlada zasićena sa SO_2, uvodimo laganu struju H_2S. Stvara se mliečna žućkasta tekućina, u kojoj je sumpor koloidno otopljen.



$$SO_2 + 2\,H_2S \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$$

P. 145. Uzmemo čistu destiliranu vodu, metnemo u zdjelicu, dodamo kapljicu NaOH i utaknemo platinske elektrode. (Platinska žica treba da je najmanje 1 mm debela). Spojimo s izvorom (gradske) električne struje

uključivši odpornik. Elektrode dodirnemo pod vodom, uklopimo struju (6—10 A.) i razvučemo Pt žice tako, da se stvori električni luk pod vodom. Stvara se smeđa koloidna otopina razpršenih sitnih čestica platine (sl. 88.).



Sl. 87. *Dializator*

P. 146. Vrlo razrieđenoj otopini (0,001%) zlatne soli dodamo 1%-ne otopine tanina i ugrijemo. Redukcijom nastaje crvena koloidna otopina kovinskog zlata.

P. 147. Kapnemo kap alkoholske otopine omorikine smole u vodu. Nastaje koloidna otopina, koja opalescira.

Koloidne otopine nastaju ili usitnjivanjem krupnijih čestica ili kondenzacijom sitnijih (molekulskih) čestica. Metode su fizičke ili kemijske.

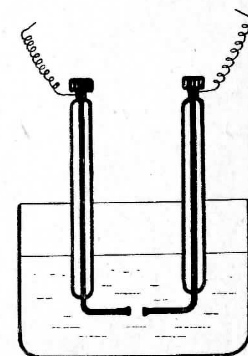
Svojstva i važnost koloida. *P. 148.* Koloid sumpora ulijemo u čašu, dodamo kap po kap otopine (15%) NaCl, pustimo neko vrieme stajati (10—15 minuta) i odlijemo tekućinu od nastalog taloga.

P. 149. Odieljenom talogu dodamo opet jednaku količinu destilirane vode i promiešamo staklenim štapićem. Otapa se.

P. 150. Načinimo to isto s koloidnim $Fe(OH)_3$. Ne otapa se.

P. 151. Uzmemo u jednu čašu koloidnu otopinu sumpora, a u drugu koloidnog Fe $(OH)_3$, dodamo svakom nekoliko kapi želatine i tek onda NaCl-otopine. Ne taloži se.

Dodavanjem elektroida koloidnim otopinama talože se koloidi. To se zove k o a g u l a c i j a. Ona se može izazvati i grijanjem. Otopljeni koloid zove se s o l, a izlučeni g e l. Neki se iztaloženi koloidi mogu opet otopiti, to su r e v e r z i b i l n i koloidi, a neki se više ne otapaju, to su i r e v e r z i b i l n i koloidi. Kad se doda malo želatine, sprečava se taloženje koloida. Slično kao želatina djeluju još neke tvari, koje su i same koloidi (bjelančevine, tutkalo, škrobno ljepilo). Oni se zovu z a š t i t n i k o l o i d i. Koloidna vodena otopina zove se h i d r o s o l, a iz vode iztaloženi koloid h i d r o g e l. Ima i alkosola (otopina u alkoholu), eterosola (otopina u eteru) i t. d.



Sl. 88. *Dobivanje koloidne platine*

P. 152. Vruću 1%-nu otopinu želatine ili sapuna ohladimo. Načini se prozirna nabubrena masa t. zv. g a l e r t a, u čijim porama se nalazi

dosta vode. To je koloid. Različita životinjska i biljna tkiva su takve galerte. Koloidno stanje je važno za različite fizioložke procese (bubrenje, difuzija i t. d).

P. 153. Koloidnu otopinu $Fe(OH)_3$ protresujemo s malo praškastog $BaSO_4$ ili u prah smrvljenog aktivnog ugljena. Taloži se.

Zbog velikih površina koloidno otopljenih tvari imaju one veliku sposobnost adsorpcije, t. j. da vežu na svoje površine različite plinovite, tekuće i krute tvari, na pr. mirise i boje. Tako se gel silicijeve kiseline upotrebljava u medicini i tehnici za sušenje i uklanjanje mirisa. Rude, koje nastaju trošenjem u prirodi, nalaze se često u koloidnom stanju, pa se izlučuju u različitim oblicima (na pr. boksit, opal, ahat). Koloidni hidroksidi aluminija i željeza, koloidni hidrati SiO_2 i koloidne humusne tvari, koje se nalaze u tlu, adsorbiraju otopine elektrolita (soli, kiselina i baza), time ih sačuvaju, pa ih mogu biljke uzimati za hranu. Oni jače vežu kalijeve soli, a slabije kalcijeve i natrijeve, pa time sačuvaju više kalijevih soli, a te su važnije za izhranu biljaka nego kalcijeve i natrijeve. U različitim područjima organske kemijske industrije dolaze koloidi. Krv i različiti drugi sokovi u organizmima su koloidi. U koloide ubrajamo i maglu, dim i prašinu (aerosoli). Kemijski bojni otrovi se u većini slučajeva upotrebljavaju u tom obliku.

Vježbe: 1. Da li poznaš Tyndallov ienomen iz običnog života? 2. Poznaš li kakve koloidne otopine? 3. Navedi poznate procese bubrenja. 4. Izrazi dimenzije koloidnih čestica u mikronima.

BOR, B = 10,82

Nalaženje i svojstva. U prirodi se nalazi u spojevima. Najvažnije rude su sasolin (borna kiselina) i tinkal (boraks, natrijev tetraborat). Nalazišta su u Italiji, Maloj Aziji i Tibetu. U svojim je spojevima trovalentan.

Borna kiselina. H_3BO_3 čini sjajne listiće, koji se slabo otapaju u vodi Upotrebljava se u medicini.

P. 154. Malo borne kiseline metne se u zdjelicu, doda alkohola i malo koncentrirane H_2SO_4, pa se otopi prelazeći u spoj, koji se zove ester borne kiseline. Zapalimo alkohol, pa će plamen biti zeleno obojen od tog estera.

Boraks. $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ upotrebljava se kod pravljenja nekih osobitih vrsta stakla (jensko staklo), kao kozmetičko sredstvo, kao oksidaciono sredstvo, kao sredstvo za čišćenje kovina kod lemljenja i u analitičkoj kemiji za pravljenje t. zv. b i s e r k e (jer otapa kovinske okside karakterističkim bojama).

P. 155. Užarenu Pt-žicu umočimo u prašak boraksa i onaj prah, koji se uhvati, unesemo u plamen i žarimo. Načini se bistra prozirna kuglica (biserka). Ako je umočimo u MnO_2 i dalje žarimo, oboji se ljubičasto. S različitim kovinskim spojevima daje različite boje.

Vježbe: 1. Napiši strukturne formule H_3BO_3 i $Na_2B_4O_7$!

KOVINE

Obća svojstva. Sve kovine su kod obične temperature krute, osim žive, koja je tekuća. Kovine su po svojim zajedničkim svojstvima među sobom srodnije i sličnije nego nekovine. Ima ih preko 50, dakle više nego nekovina.

Kovine su biele ili sive boje, osim zlata (žute) i bakra (crvene). Gladka površina kovina pokazuje osobiti t. zv. kovinski sjaj. Kovine su neprozirne, osim vrlo tankih listića zlata i srebra. Toplinu i elektricitet provode dobro sve kovine, a najbolje srebro i bakar.

Po specifičnoj težini dielimo kovine na lake i težke. Kovine sa specifičnom težinom izpod 5 g su lake kovine, a iznad 5 g su težke kovine. Lake su na pr. K, Na, Ca, Mg, Al, a težke na pr. Zn, Ni, Fe, Mn, Cr, Co, Sn, Pb, Cu, Hg,Ag, Au, Pt. Najmanju specifičnu težinu ima litij, 0,6 g, a najveću ozmij 22, 5 g.

Većina kovina dade se kovati (zato se metali zovu kovine, a »metaloidi« nekovine), dade se tiskanjem i valjanjem smanjiti u listove i raztezanjem izvlačiti u žice, pa trajno zadrže zadobiveni oblik. Čvrstoća se kovina određuje brojem kilograma, koje može nositi na prerezu od 1 mm^2. Čvrstoća Fe je 62 kg, Cu 32 kg, Pb 2 kg. I po tvrdoći se razlikuju kovine. Kalij i natrij su mekani kao vosak, a olovo i kositar dadu se rezati nožem. (Po kovnosti stoje kovine ovako: Au, Ag, Al, Cu, Sn, Pt, Pb, Zn, Fe, Ni). Mnoge se kovine mogu zavarivati (svarivati), kad se usijani komadi kovanjem spoje u jedan komad.

Sve se kovine dadu raztaliti, kad ih jako zagrijavamo. Najniže talište ima živa, $-39{,}38^0$, a najviše volfram, iznad 3000^0. (K 62^0, Sn 230^0, Pb 330^0, Ag 960^0). Kod viših temperatura, na pr. u električnoj peći, mogu se neke kovine pretvoriti i u pare. Vrelište žive je kod 357^0, cinka kod 900^0, platine kod 3000^0. Kovine se grijanjem kod visokih temperatura užare i počnu svietliti najprije crvenom svjetlošću iz početka tamnom, pa sve svjetlijom, zatim žutom, a kod najviših temperatura bielom. Zbog toga su se za stanovite temperature uobičajili ovi nazivi: crvena žar, koja počinje kod 525^0 kao tamnocrvena žar i prelazi postupno u sve jasniju i svjetliju; kod 1000^0 je žuta žar, a kod 1200^0 biela žar, koja prelazi kod 1600^0 u pravu bielu žar. Tako se kaže za K i Na da vriju kod crvene žari.

Oksidi kovina s vodom daju baze, oni su dakle anhidridi baza. Ako pustimo električnu struju da prolazi kroz otopinu kakve soli ili baze, kovina će se iztaložiti na negativnoj elektrodi (katodi), dakle su kovine elektropozitivne.

Neke kovine stajanjem na zraku s vremenom gube svoj sjaj i boju, a druge se ne promiene. One kovine, koje se na zraku kod obične ili povišene temperature ili na vlagi promiene, zovu se proste kovine. To su na pr. natrij, željezo, bakar i druge kovine, koje rđaju. Srebro, zlato i platina se ne mienjaju na zraku i one su drage ili plemenite kovine. Živa čini prielaz od prostih prema dragim kovinama.

Dobivanje kovina. U prirodi dolaze kovine i elementarne i u spojevima. Kovine s malenim afinitetom prema kisiku (drage kovine) dolaze u

elementarnom stanju, riedko u spojevima. Proste kovine dolaze u spojevima, lake u različitim solima kao kloridi, nitrati, karbonati, sulfati, fosfati, borati, slikati, a težke ponajviše kao oksidi, sulfidi i kao arsenovi spojevi.

Plemenite kovine, koje dolaze u elementarnom stanju, dobivaju se jednostavnim odabiranjem ili mehaničkim izpiranjem i odjeljivanjem od pieska i ostalih rudnih primjesa.

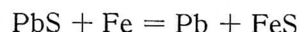
Znanost o dobivanju težkih kovina iz ruda zove se m e t a l u r g i j a.

Iz oksidnih ruda dobiva se kovina redukcijom, i to obično pomoću ugljika (jer su ugalj i koks najjeftinija reduktivna sredstva). Kadgod se upotrebljavaju i neke kovine u tu svrhu, kao na pr. natrij, kalij, magnezij i aluminij, koje imaju veliki afinitet prema kisiku.

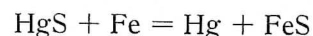
Kovine, koje kod visokih temperatura ne hlape, reduciraju se u otvorenim pećima, na pr. visoke peći za dobivanje željeza. Kovine, koje lakše hlape, reduciraju se u zatvorenim prostorijama (retortama, mufolama), na pr. cink. Kovine, koje su težko taljive i kojima se oksidi težko reduciraju, dobivaju se redukcijom s aluminijem. Kod toga se postizava visoka temperatura.

Iz sulfidnih se ruda dobivaju kovine tako, da se ti sulfidi prženjem na zraku pretvore u okside. Oksidi se onda reduciraju na prije izloženi način. ($ZnS + 3O = ZnO + SO_2$).

Iz nekih sulfidnih ruda uklanja se sumpor taljenjem te rude s kovinom, koja veže na sebe sumpor, na pr. pomoću željeza.



$$PbS + Fe = Pb + FeS$$



$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

Danas se dobivaju mnoge kovine elektrolizom raztaljenih ili raztopljenih ruda. Na taj se način dobivaju čiste kovine. Lake se kovine (Na, K, Ca, Mg) dobivaju elektrolizom njihovih raztaljenih klorida.

Slitine (legure). Ako se kovine pomiešaju u raztaljenom stanju, onda ostanu pomiešane i kad se ohlađivanjem skrutnu. Na taj se način dobiju homogene ili jednolične mase, koje se zovu slitine. Slitine su krute otopine jedne (ili više kovina) u drugoj. U slitinama se sjedinjuju dobra svojstva pojedinih kovina, iz kojih je slitina sastavljena. Bakar se dobro razteže, ali težko lieva, a cink se dobro lieva, ali je krhak. Slitina bakra i cinka, mjed, (mesing), dobro se i razteže i dobro lieva. Neka su fizička svojstva slitine opet sasvim različita od svojstva kovina, iz kojih je slitina sastavljena. Bakar je crven, cink plavkastosiv, a mjed zlatno žuta. Slitine se tale kod mnogo niže temperature nego njihovi sastavni dielovi. Na pr. slitina, koja se zove Woodova (Vudova) kovina, tali se kod 60,5⁰, dakle izpod vrelišta vode, pa se zato raztali u vrućoj vodi. Woodova kovina sastoji se iz 4 diela bizmuta (vrel. 271⁰), 2 diela olova (vrel. 327⁰), 1 diela kositra (vrel. 232⁰) i 1 diela kadmija (vrel. 321⁰). Obično slitine imaju više dobrih svojstvava i bolja svojstva od pojedinih kovina samih, zato se za različite svrhe prave. Slitine kovina sa živom zovu se a m a l g a m i.

Vježbe: 1. Koje kovine poznaješ? 2. Koje slitine poznaješ? 3. Za što se najviše upotrebljavaju kovine?

NATRIJ, Na = 22,997

Nalaženje. U prirodi se nalazi samo u spojevima, koji su dosta razšireni. Natrijevih spojeva ima u svim organizmima. Najvažnije natrijeve rude jesu: obična sol NaCl, čilska salitra $NaNO_3$, glauberova sol $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, boraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, soda Na_2CO_3, kriolit Na_3AlF_6 i različiti silikati.

Dobivanje. Elementarni natrij dobiva se danas u glavnom elektrolizom raztaljenog natrijeva hidroksida NaOH. Na isti način načinio ga je prvi H. Davy 1807. god. Natrij se izlučuje na negativnoj elektrodi (katodi) i podpuno odieljen otječe jednom cievi u čašu, gdje se skuplja pod petrolejem. Danas se sve više upotrebljava raztaljena sol, NaCl, za dobivanje natrija.

Svojstva. Natrij se oksidira na zraku, zato se mora čuvati u tekućinama, u kojima nema kisika, kao na pr. u petroleju. Tako je mekan, da se može sjeći nožem. Na prerezu je srebrnobiele boje i kovna sjaja, ali na zraku brzo potamni. Ima velik afinitet prema mnogim počelima pa se s njima rado spaja, na pr. s halogenim počelima, sumporom i fosforom. Jednovalentan je.

P. 156. Na željezni tronožni stalak metnemo trokut od gline, a na njega porculanski lončić. U lončić metnemo nekoliko tankih pločica natrija i na njih malo sumpornog cvieta. Oprezno ugrijemo, pa će se uz pojavu svietla spojiti sumpor s natrijem u natrijev sulfid:



$$2\,Na + S \rightarrow Na_2S$$

P. 157. Komadić natrija metnemo na vodu, koja se nalazi u ovećoj posudi. Natrij pliva po vodi, ali u isto vrieme djeluje na nju iztiskujući iz nje vodik i spajajući se s ostatkom u natrijev hidroksid:



$$Na + H_2O \rightarrow H + NaOH$$

Ako na vodu metnemo komadić filtrir-papira i natrij na njega, onda će se vodik zapaliti i gorjeti žutim plamenom. Vodik se zapali i kad je voda topla (60⁰). Ako sad u vodu metnemo crveni lakmus, pomodrit će od NaOH.

Upotreba. Elementarni natrij se mnogo upotrebljava kao reduktivno sredstvo, obično u obliku natrijeva amalgama. Služi i kao sredstvo za sušenje različitih organskih tekućina (petroleja, benzina, etera), kojima oduzima vodu. Prave se i neki natrijevi spojevi.

Natrijev klorid, NaCl. U prirodi dolazi u velikim naslagama kao kamena sol, na pr. u Poljskoj kod Vjeličke i Bohnije, u Njemačkoj kod Stassfurta. U morskoj vodi ima raztopljene obične soli 2,5 do 3%. Svih soli ima u morskoj vodi oko 3—4%. Količina soli u moru zavisi o izparivanju i pritjecanju vode. U zatvorenim morima i jezerima, gdje se izpari više vode, nego što pritječe riekama, ima veća količina soli, na pr. u Mrtvom moru i u zalivu Karaburgasa u Kaspijskom moru.

Ako voda, koja prolazi kroz zemaljsku koru, dođe do naslaga kamene soli, otopit će ih, i onda može nastati slani izvor, kad ta voda izbije iz zemlje. Kod nas su slani izvori kod Tuzle, Konjica, Slankamena.

U nekim se krajevima, na pr. u slanim azijskim pustarama oko Kaspijskog mora, pojavljuje stepska sol, koja od vremena do vremena načini tanku prevlaku na površini zemlje (izcvjetava).

Iz svih tih nalazišta dobiva se sol na različite načine. U rudnicima se kamene soli kopa sol, i ako je čista, šalje se odmah u trgovinu. Ako nije čista, onda se otapa u vodi, odieli od nečistoća, otopina grijanjem izparuje, pa se dobije čista sol.

Iz morske vode dobiva se sol u južnim krajevima tako, da se na ravnim i nizkim obalama izkopaju velike i plitke jame, koje se zovu slaništa, i u njih se pusti morska voda. U ljeto se dosta brzo izparuje voda, a postane bogatija na soli. Ta se gušća otopina pusti u sliedeće slanište, pa se tamo sol izledi. U ocjedinama, koje zaostanu iza kristalizacije, ima bromida i jodida, koji se također vade. Kod nas su solane na Pagu i Pelješcu kod Stona.

U hladnim se sjevernim krajevima dobiva iz mora sol na taj način, da se voda pusti u slaništa i čeka, da se smrzne. Smrzne se čista voda u led, taj se ukloni i sad preostala voda ima veći postotak soli, pa se zagrijanjem te otopine sol izledi.

Iz slane izvorne vode dobiva se sol tako, da se pusti curiti preko granja u t. zv. kapalima. Tu se razbije voda u sitne kapljice, pa dobije time veću površinu i brže se izparuje. Izpod kapala (kapališta) nalazi se bazen, u kojem se skuplja slana voda. Ukuhavanjem takve vode izledi se sol. Na taj se način štedi na gorivu.

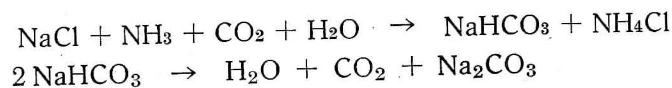
Na te načine dobiveni NaCl nije sasvim čist, nego obično ima u njemu $CaCl_2$, $MgCl_2$ i drugih primjesa, pa je obično sol higroskopna zbog $CaCl_2$ i $MgCl_2$.

Čisti NaCl dobije se iz prirodne soli uvođenjem plinovitog HCl u zasićenu otopinu soli. Onda se NaCl izlučuje u čistim bezbojnim ledcima.

NaCl ledi se u teseralnom sustavu, i to u kockama. U prirodi ga ima više u zrnatim i gustim nakupinama. Kala se smjerom ploha kocke. Tvrdoća 2, gustoća 2. Obično je bezbojan, a od primjesa može biti i obojen. Otapa se gotovo jednako u toploj kao i u hladnoj vodi (do 36 dielova na 100 dielova vode). Sol je prieko potrebna za životinjski i čovječji organizam. Hranu solimo, pa pospješujemo time probavu, jer izaziva jače izlučivanje probavnih sokova i omogućuje stvaranje solne kiseline u želučanom soku. Čovjek troši dnevno 10—20 g soli ili godišnje oko 5 kg.

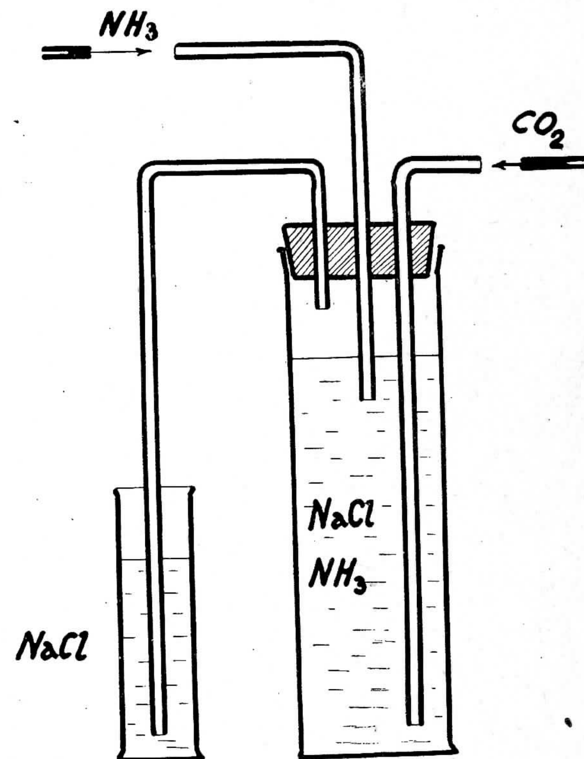
Sol se upotrebljava za konzerviranje različitih jela. Ona je izlazni material za dobivanje skoro svih natrijevih i klorovih spojeva. Služi kod dobivanja sode, solne kiseline, stakla, ultramarina, za pocakljivanje glinene robe, za smjese, kojima se postizavaju nizke temperature. U trgovinu dolaze dvie vrste soli: jedna za jelo ljudima, a druga za stoku i industriju. Ta je druga denaturirana, t. j. učinjena takvom, da ne može poslužiti ljudima za hranu (dodatkom amoniaka, natrijeva sulfata, željeznog oksida, čađe i t. d.). Sol je obično državni monopol u svim državama.

Natrijev karbonat, Na_2CO_3. U prirodi dolazi kao ruda soda u nekim jezerima. Danas se proizvodi po Solvayevu postupku tako, da se u zasićenu vodenu otopinu NaCl uvodi amoniak, a onda ugljični dioksid pod tlakom. Nastaje najprije natrijev kiseli karbonat, koji se zagrijavanjem pretvara u natrijev neutralni karbonat:



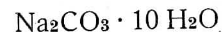
$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$
$$2\,NaHCO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + Na_2CO_3$$

P. 158. U stakleni valjak metnemo 205 ccm zasićene otopine NaCl i 85 ccm 25%-ne NH_3 otopine, začepimo ga čepom, kroz koji prolaze tri cievi. Jedna je t. zv. sigurnostna ciev, koja se drugim krajem utakne u zasićenu otopinu NaCl u drugoj posudi. Kroz one dvie cievi uvodi se u otopinu istodobno CO_2 i NH_3 (sl. 89.). Uskoro se počne izlučivati bieli talog natrijeva kiselog karbonata.



Sl. 89. *Dobivanje sode Solvayevim postupkom*

Čista se soda ledi u monoklinskom sustavu. U ledcima na svaku molekulu dolazi 10 molekula ledčane vode:



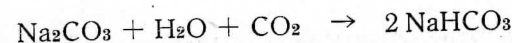
$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$

Kad se grije kod 100°C, odpušta vodu i prelazi u bezvodnu sodu (kalciniranu). Na zraku se pretvara ledčana soda u $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, dakle gubi vodu.

Ledčana se soda lako topi u vodi. Upotrebljava se za pravljenje stakla, sapuna, lužine, za neutralizaciju kiselina i kod različitih drugih industrijskih procesa. U domaćinstvu se upotrebljava za pranje rublja.

Natrijev kiseli karbonat (primarni), $NaHCO_3$. To je t. zv. soda bikarbona. Nastaje kod dobivanja obične sode po Solvayevu postupku.

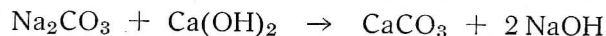
P. 159. U hladnu koncentriranu raztopinu sode uvodimo CO_2. Taloži se soda bikarbona, jer se težko topi:



$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2\,NaHCO_3$$

Soda bikarbona upotrebljava se u medicini kao prašak za probavu, zatim za pravljenje pića, koja šume, i u praščima, koji dižu tiesto (zajedno s vinskom kiselinom).

Natrijev hidroksid, NaOH. Kad se vrućoj otopini vode dodaje gašeno vapno, onda nastaje kalcijev karbonat i natrijeva lužina:



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\,NaOH$$

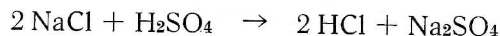
Danas se dobiva ponajviše elektrolizom koncentrirane otopine obične soli. Na katodi se izlučuje natrij, koji odmah djeluje na vodu, pa se stvara NaOH.

Biela tvar, u vodi i u alkoholu se lako raztapa. Na zraku se razmoči, jer je higroskopna. Osim toga na zraku prelazi postupno u karbonat, jer prima CO_2 iz zraka. Treba oprezno s njim postupati, jer izjeda kožu i mnoge druge organske tvari.

Upotrebljava se za pravljenje sapuna, za neutralizacije, kod različitih procesa u industriji. U medicini služi za izpaljivanje rana (»lapis causticus«). U trgovini se dobiva kao lužni kamen ili kamena soda.

Natrijev nitrat, $NaNO_3$. U prirodi dolazi kao čilska salitra pomiešan s natrijevim kloridom, natrijevim, kalcijevim i magnezijevim sulfatima i natrijevim jodatom ($NaJO_3$). Upotrebljava se kao umjetno dušikovo gnojivo, za dobivanje dušične kiseline, obične salitre, za konzerviranje mesa i mnoge druge svrhe.

Natrijev sulfat, Na_2SO_4. U prirodi dolazi kao Glauberova sol: $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$. Može se dobiti grijanjem smjese obične soli i sumporne kiseline:



$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4$$

Upotrebljava se u medicini i kod priređivanja stakla.

Natrijev tiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$. Upotrebljava se u fotografiji kao sol za fiksiranje i kao sredstvo za uklanjanje klora, na pr. kod tkanina, koje su izbieljene klorom.

P. 160. U kušalicu metnemo malo klorne vode i malo $Na_2S_2O_3$. Nestaje mirisa po kloru.



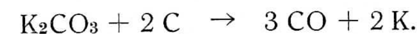
$$Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O \rightarrow 2\,NaCl + 6\,HCl + 2\,H_2SO_4$$

Vježbe: 1. Izračunaj, što se bolje izplati u kućanstvu upotrebljavati: ledčanu sodu ili kalciniranu (bezvodnu)? 2. Koliko se kg natrija može dobiti elektrolizom 100 kg NaOH? 3. Kolik je mol Na_2CO_3 i $NaHCO_3$?

KALIJ, K = 39,096

Nalaženje. U prirodi se nalazi samo u spojevima. Mnogo ima kalijevih slikata u različitom kamenju. Najvažniji prirodni spojevi kalijevi su: silvin KCl, karnalit $KCl \cdot MgCl \cdot 6\,H_2O$, kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$, kalijev nitrat KNO_3 (obična salitra). Velike se naslage kalijevih soli nalaze u Njemačkoj (Stassfurt). Trošenjem kalijevih ruda i kamenja dolaze kalijevi spojevi u tlo, a iz njega u biljke i životinje.

Dobivanje. Prije se dobivao kalij redukcijom potaše s ugljenom:



$$K_2CO_3 + 2\,C \rightarrow 3\,CO + 2\,K.$$

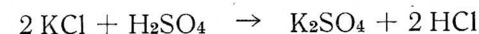
Danas se dobiva elektrolizom raztaljenog kalijeva hidroksida, KOH ili raztaljenog silvina, KCl.

Svojstva i upotreba. Sličan je u svemu natriju, samo djeluje jače od natrija. Čuva se isto pod petrolejom. Upotrebljava se kao jako reduktivno sredstvo, samo je skuplji od natrija. U svojim je spojevima jednovalentan.

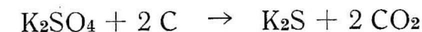
P. 161. Komadić kalija bacimo na vodu, pliva, iztiskuje vodik, koji se zapali i gori ljubičastim plamenom. U vodi nastaje KOH (lakmus!).

Kalijeve soli važne su u poljodjelstvu. Na to je upozorio njemački kemičar Justus Liebig. Osobito se u Njemačkoj pokazala velika korist, kad su se počele kalijeve soli zajedno s ostalim umjetnim gnojivima upotrebljavati u poljodjelstvu.

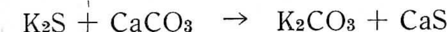
Kalijev karbonat, K_2CO_3 (pepeljika, potaša). U prirodi postaje trošenjem kalijevih silikata. Nekad se kalijev karbonat dobio izcrpljivanjem pepela iz drva, pa se zato zvao pepeljika. Danas se dobiva iz silvina po Leblancovu postupku, po kojem se prije dobivao natrijev karbonat. Silvin se grije sa sumpornom kiselinom, pa se dobije kalijev sulfat. Taj se pomoću ugljena reducira u sulfid, a ovaj s kalcijevim karbonatom daje kalijev karbonat.



$$2\,KCl + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HCl$$



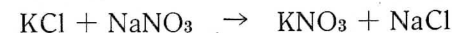
$$K_2SO_4 + 2\,C \rightarrow K_2S + 2\,CO_2$$



$$K_2S + CaCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CaS$$

To je bieli ledčani prah. Upotrebljava se za pravljenje sapuna, u bojadisarstvu, u praonicama, kod pravljenja stakla, kao sredstvo za oduzimanje vode. Otopina K_2CO_3 reagira bazično zbog hidrolize.

Kalijev nitrat, KNO_3. Zove se i obična salitra. U prirodi nastaje raztvaranjem organskih dušikovih spojeva, kad se uz njih nađu kalijevi spojevi. Danas se proizvodi t. zv. konverzijom čilske salitre sa silvinom. Pomiešaju se vruće zasićene raztopine tih soli:



$$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$$

NaCl se izluči, jer se najteže otapa.

Salitra služi kao oksidaciono sredstvo, za pravljenje crnog baruta i kao umjetno gnojivo.

P. 162. U kušalici ugrijemo KNO_3 i kad se raztali, bacimo unutra komadić drvenog ugljena, koji smo malo zažarili. Ugalj skače po salitri i gori dalje na račun kisika iz salitre.

Crni barut. To je smjesa od 75% KNO_3, oko 15% uglja i oko 10% sumpora. Iz malenoga obujma krutih tvari nastaje gorenjem veliki obujam plinova, koji daju visok tlak, pa se na tome osniva upotreba baruta.

P. 163. Pomiešamo 8 dielova smrvljene KNO_3, 1 dio sumpora smrvljenog i 1 dio suhog i smrvljenog drvenog ugljena. Kad tu smjesu zapalimo, brzo izgori. Čilska salitra se ne uzima, jer je higroskopna.

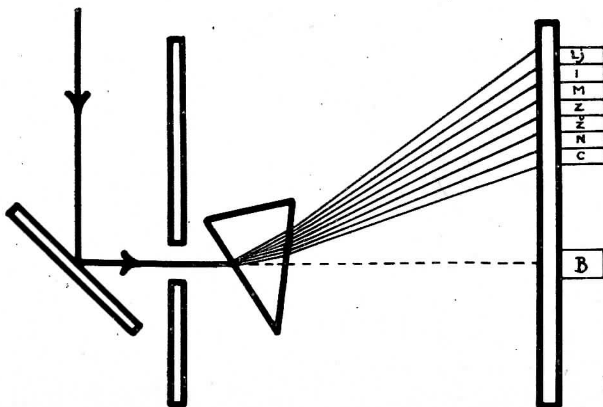
Alkalne kovine. Alkalijama nazivali se iz početka Na_2CO_3 i K_2CO_3. Al- kali na arapskom znači ono, što je izluženo, a K_2CO_3 se dobiva izluživanjem pepela drva, a Na_2CO_3 iz pepela morskih biljaka. Poslije su se tako nazivali KOH i NaOH, lužine. Tako se i kovine Na i K zovu alkalne kovine. Među alkalne kovine spadaju još neka rjeđa počela: litij, rubidij i cezij. Ona su sva jednovalentna, imaju veliku sposobnost spajanja s drugim počelima. Njihovi hidroksidi su najjače baze. U vodenim otopinama svojih soli dolaze kao kationi. To su najelektropozitivnija počela. Sva bojadišu plamen karakterističnim bojama: natrij žuto, kalij ljubičasto, litij crveno, rubidij crveno, cezij modro. Njihovi spektri su vrlo karakteristični.

Vježbe: 1. Koliko se kg kalija može dobiti elektrolizom 100 kg KOH? 2. Koliko se kg KNO_3 dobije konverzijom 100 kg $NaNO_3$? 3. Kolik je mol K_2CO_3?

SPEKTRALNA ANALIZA

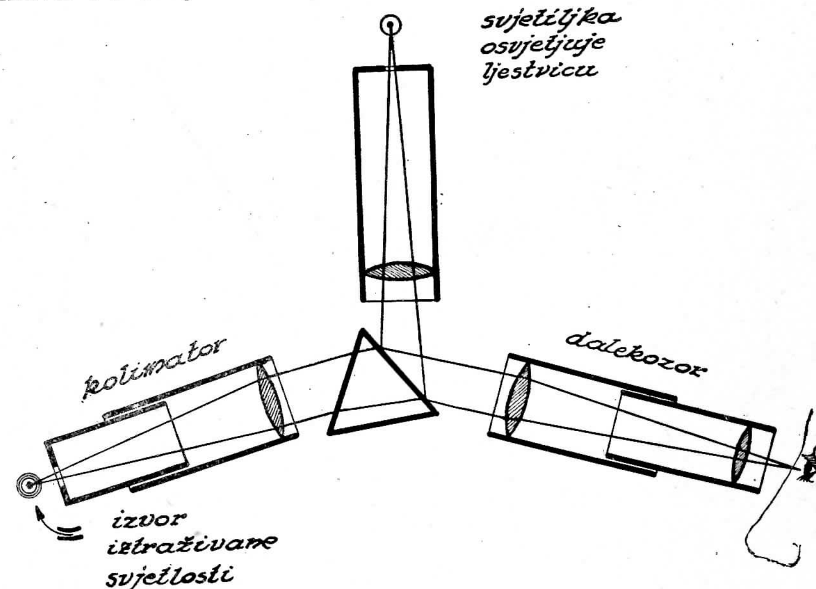
Spektar boja. Uzak pramen sunčane svjetlosti, što prodire u zamračenu sobu, ide pravcem kroz zrak i baca na zid svietlu sliku pukotine (sl. 90.). Kad se u pramen metne trostrana staklena prizma, zrake se lome, svietlog mjesta nestaje, a na mjesto njega javlja se na drugom mjestu niz boja, koji se zove spektar, ovim redom: crvena (c), narančasta (n), žuta (ž), zelena (z), svjetlomodra (m), tamnomodra ili indigo (i) i ljubičasta (lj). Spektar se boja dobije i od električne svjetlosti i od svake druge, koja izbija iz krutih tjelesa usijanih do bielog. Spektarne su boje jednostavne, iz njih se ne mogu dobiti druge boje ponovnim prelamanjem, a biela svjetlost je sastavljena.

Spektroskop. To je sprava za izpitivanje sastava različitih tiela pomoću svjetlosti. Iz izvora svjetlosti idu zrake kroz pukotinu u t. zv. kolimator, gdje pomoću leće postanu paralelne i dolaze u prizmu, u kojoj se lome i idu u dalekozor, gdje promatramo spektar (sl. 91.). Treća ciev služi za to, da se osvjetljivanjem posebnim izvorom svietlosti osvietli



Sl. 90. *Spektar sunčane svjetlosti*

skala i prenese uz spektar, pa da se može i mjeriti. Neprekinuti spektar daju samo usijana kruta tiela i usijane tekućine. Prekinuti spektar (pojedine karakteristične crte) daju usijane pare i plinovi. Po tim crtama poznajemo te tvari. Podpuno usijana kruta tiela izbijaju redovno bielo svietlo. Usijane pare i plinovi izbijaju obojeno svietlo. Prolazi li svjetlost usijanih krutih tiela kroz hladnije pare ili plinove, dobivamo spektar izprekidan tamnim uzporednim crtama (Frauenhofferove crte), koje stoje upravo na onim mjestima, gdje bi stajale svietle crte samih usijanih para ili plinova. Po broju i razmještaju tamnih crta zaključuje se, kroz koje



Sl. 91. *Spektroskop*

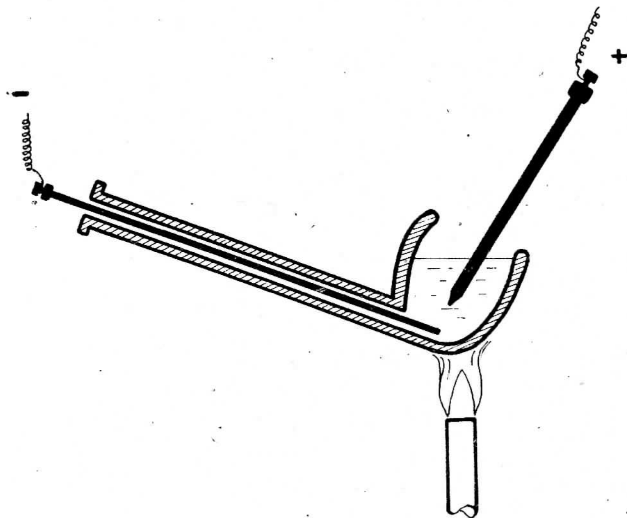
je plinove prošla svjetlost. Spektralnu su analizu odkrili 1859. godine Robert Bunsen i Gustav Kirchoff, njemački iztraživaoci, a od toga doba dalje davala je ta analiza sve ljepše rezultate. Namjesto staklene prizme upotrebljava se danas i t. zv. optička mrežica, koja se osniva na pojavi skretanja svjetlosti. Kad se kroz staklenu pločicu, na kojoj ima vrlo mnogo paralelnih zareza, pusti svjetlost, pojavi se spektar, a isto se tako pojavi, ako se svjetlost reflektira od kovinske pločice, na kojoj su zarezi. U novije se vrieme prave pločice i s nekoliko tisuća zareza na milimetar, tako se usavršila tehnika. S jedne i s druge strane vidljivog spektra prostire se nevidljivi: ultracrveni i ultraljubičasti.

MAGNEZIJ, Mg = 24,32

Nalaženje. U prirodi je dosta razširen u svojim spojevima. Osim već spomenutih kainita i karnalita dolazi kao magnezit $MgCO_3$, dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, kizerit $MgSO_4 \cdot H_2O$, epsomit $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, zatim kao silikat u milovki, olivinu, serpentinu, azbestu, u morskoj vodi kao $MgCl_2$, u biljkama ga ima u zelenoj biljnoj boji klorofilu.

Dobivanje. Magnezij se dobiva elektrolizom raztaljenog karnalita, kome dodaju nešto CaF_2 da se lakše raztali.

P. 164. U porculanskom ili nikaljnom lončiću žarimo umjetni karnalit (20 g krist. $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 7,5 g KCl, 3 g NH_4Cl) do suha i kad se raztali, ulijemo talinu u ugrijanu glinenu lulu (sl. 92.). Kao katodu uzmemo pletaću iglu, a kao anodu tanji štap od ugljena. Za vrieme elektrolize (4—6 A) mora se lula grijati, da talina ostane u tekućem stanju. Poslije pol sata doda se prašak CaF_2 i promieša, da se kuglice Mg skupe.



Sl. 92. *Elektroliza karnalita*

Svojstva i upotreba. Mg je kao srebro biela kovina. Na vlažnom zraku prevuče se slojem oksida. Ugrijan u zraku zapali se i gori jakim bielim svietlom, koje ima mnogo ultraljubičastih zraka i razvija mnogo topline. Zato se upotrebljava za umjetno osvjetljivanje u fotografiji. Dvovalentan je.

P. 165. Zapalimo vrpcu ili prašak Mg:



$$Mg + O \rightarrow MgO + 144000 \text{ cal.}$$

Legiran s drugim kovinama daje lagane i čvrste kovine, koje se danas mnogo upotrebljavaju za pravljenje automobila i aviona. S aluminijem daje na pr. slitine magnalij i elektron-kovinu.

Magnezijev oksid. Dobiva se žarenjem magnezita:



$$MgCO_2 \rightarrow MgO + CO_2$$

To je bieli prah. Upotrebljava se u medicini i pomiešan zajedno s higroskopnim $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ za cement (azbestolit, ksilolit), za vatrostalne opeke.

Magnezijev sulfat. $MgSO_4$ zove se gorka sol i nalazi se u rudnim vodama. Upotrebljava se u medicini i kao umjetno gnojivo.

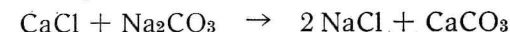
Vježbe: 1. Izračunaj postotak magnezija u njegovim rudama. 2. Koliko se dobije Mg iz 100 kg karnalita? 3. Koliki je mol $MgCO_3$ i $MgSO_4$?

KALCIJ, Ca = 40,08

Nalaženje. Kalcij je u prirodi dosta razširen u svojim spojevima. Najviše ima kalcijeva karbonata, $CaCO_3$, u različitim oblicima (vapnenac, mramor, aragonit, kreda), Ima ga u već spomenutom dolomitu, zatim u sadri $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, anhidritu $CaSO_4$, fluoritu, fosforitu i apatitu. Kalcijeva klorida ima otopljenog u vodama. Ima i kalcijevih silikata. Biljni i životinjski organizmi imaju kalcijeve spojeve.

Dobivanje i svojstva. Kalcij se dobiva elektrolizom smjese $CaCl_2$ i CaF_2 kod 800° C. To je kao srebro biela kovina. U vlažnu zraku prevuče se slojem hidroksida i karbonata. Ugrijan u zraku upali se i izgori crvenožutim plamenom. Dodaje se nekim slitinama. Dvovalentan je.

Kalcijev karbonat, $CaCO_3$. U prirodi dolazi u dva ledčana oblika: kao heksagonski kalcit i kao rombski aragonit. Kalcita ima mnogo vrsta: vapnenac, mramor, kreda. U kostima sisavaca, u ljuskama ptičjih jaja, u školjkama i ljuskicama sitnih životinjica ima $CaCO_3$. Umjetno ga možemo načiniti taloženjem otopine $CaCl_2$ sodom:



$$CaCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaCl + CaCO_3$$

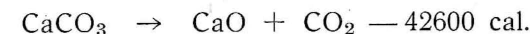
Žarenjem razpada se $CaCO_3$ na kalcijev oksid i ugljični dioksid:



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

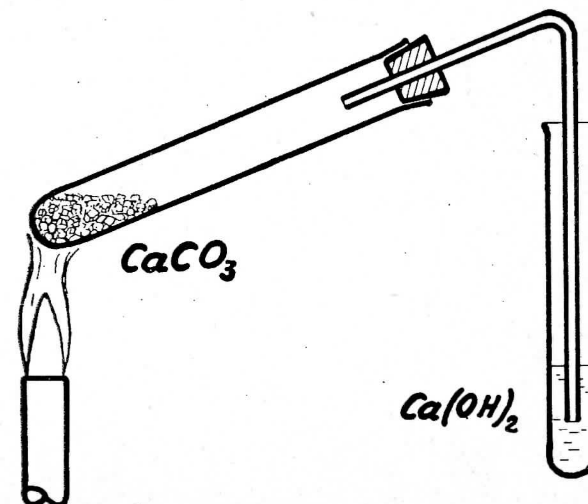
Prirodni se vapnenac upotrebljava za građenje, za dobivanje stakla i sode, kao kreda za pisanje, za čišćenje, kao umjetno gnojivo, kao dvolomac u optičke svrhe, kao mramor u kiparstvu, u medicini.

Kalcijev oksid, CaO. Žarenjem kalcijeva karbonata dobiva se kalcijev oksid i ugljični dioksid:



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \;—42600 \text{ cal.}$$

P. 166. U težko taljivu kušalicu s debelim stienama metnemo u prah smrvljeni mramor ili vapnenac i grijemo. Kušalicu začepimo čepom, kroz koji prolazi odvodna ciev, koja vodi CO_2 u vapnenu vodu (sl. 93.).



Sl. 93. *Žarenje vapnenca*

Kalcijev oksid ili živo vapno dobiva se odavna već žarenjem vapnenca. Danas se dobiva u posebnim pećima žarenjem do 1000° ili 1100°.

P. 167. Živo vapno polijemo s toliko vode, koliko je polovina njegove težine. Vapno upije vodu, počne se nadimati i razpadne se uz razvijanje topline u sitan prah.



$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH) + 15100 \text{ cal.}$$

To je kalcijev hidroksid. Ako dodamo više vode, dobijemo gašeno vapno u obliku vapnene kaše, a ako još više dodamo, dobijemo vapneno mlieko. Kad se vapneno mlieko procjedi, dobije se bistra otopina kalcijeva hidroksida, t. zv. voda vapnenica. Ona služi kao reagens na CO_2:



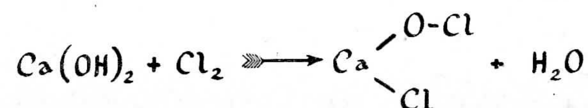
$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Kalcijev hidroksid se upotrebljava za umjetno gnojivo (u kiselom močvarnom tlu), za čišćenje vode, za dezinfekciju, za neutraliziranje u industriji (jer je najjeftinija baza), za sušenje u eksikatorima, za dobivanje klornoga vapna i za pravljenje žbuke.

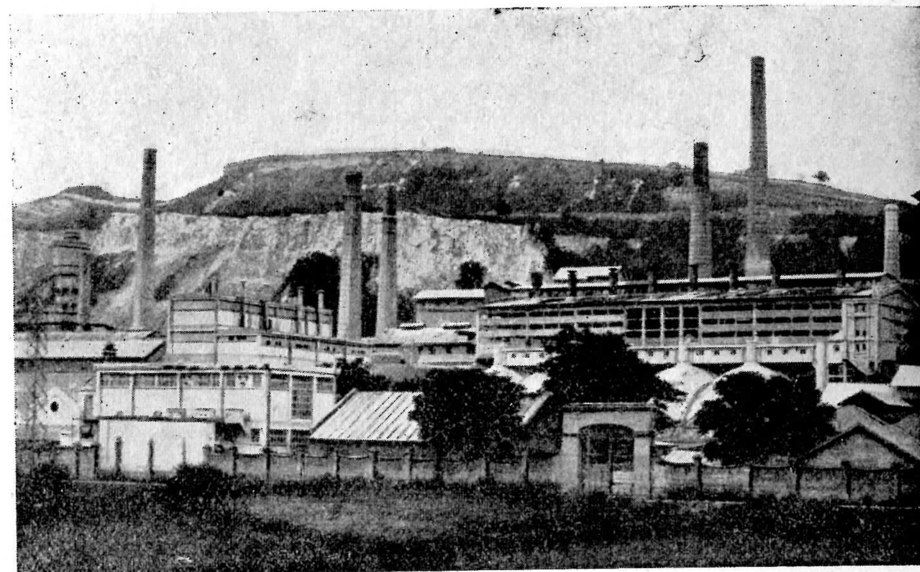
Žbuka. Vapno pomiešamo s vodom i pieskom daje žbuku, koja služi za vezanje opeka i kamenja kod građenja. Piesak sprečava, da se odviše sve ne stegne kod sušenja, i čini smjesu poroznom. Zato može ulaziti CO_2 u unutrašnjost i reagira sa $Ca(OH)_2$. Pri tom nastala voda izlazi i zato su zidovi vlažni. Nastali kalcijev karbonat povezuje čvrsto zrna pieska, pri tom nastaje i nešto kalcijeva silikata. Proces sušenja i otvrdivanja može se ubrzati, kad se u posebnim otvorenim pećima loži koks u novim zgradama, pa se razvija CO_2, koji ubrzava te procese, i ujedno toplina, koja također ubrzava.

Cement. Različite tvari, koje imaju svojstvo da se brzo stvrdnu, kad se pomiešaju s vodom, zovu se cementi. Najpoznatiji su t. zv. portlandcementi. Prave se iz prirodnog lapora (tupine) ili iz umjetne smjese gline i vapnenačkog praha. Smjesa se žari, da se raztali, onda se melje u fini prah. Pomiešan s vodom stvrdne se i pod vodom. Pomiešan sa šljunkom daje beton, koji je još odporniji. Kad se metnu u beton željezne šibke, dobije se armirani beton, koji se mnogo upotrebljava kod građenja. Cement pomiešan s azbestom i formiran u ploče daje material za pokrivanje krovova (salonit iz Vranjica). Tvornice cementa su u Zagrebu (Podsused), u Splitu i okolici, u Beočinu, (sl. 94., vanjski izgled tvornice s brdom, od kojega se odkapa lapor), (sl. 95., mlinovi za cement; godišnji kapacitet 300 000 tona portlandcementa).

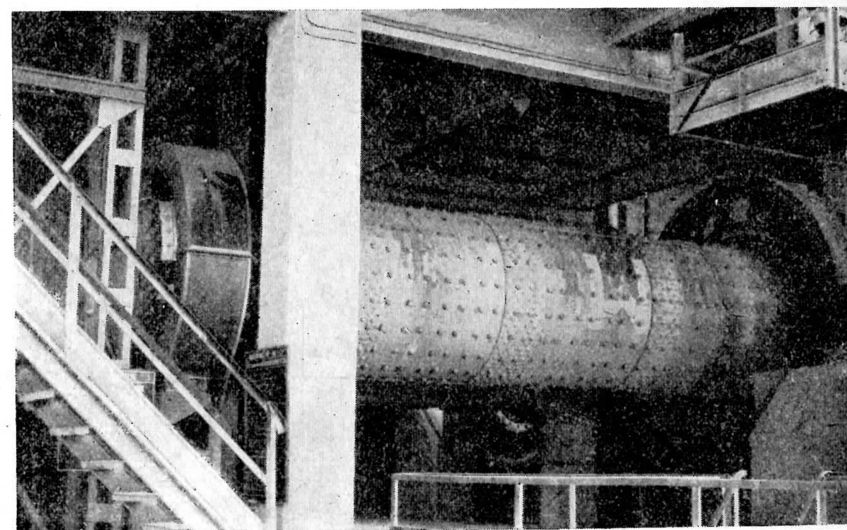
Klorno vapno. Kad se uvodi klor u ugašeno vapno, nastaje klorno vapno:



$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O\text{-}Cl}{\diagdown Cl} + H_2O$$



Sl. 94. *Tvornica cementa u Beočinu*



Sl. 95. *Peći za cement u tvornici cementa u Beočinu*

P. 168. Svježe ugašeno vapno metnemo u staklenu čašu, a ovu u posudu s hladnom vodom, pa u čašu uvodimo 10 minuta klor. Čaša se jako ugrije. Nastaje klorno vapno. Kad se slegne neotopljeni dio, odlije se tekućina kroz nabrani filtar. U tu tekućinu ulijemo malo razrieđene HCl. Razvija se klor:



$$CaClOCl + 2\,HCl \rightarrow Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Klorno vapno upotrebljava se za izbjeljivanje boja, za dezinfekciju, za dezodoriziranje vode za piće i za uklanjanje nekih bojnih otrova.

Vježbe: 1. Izračunaj postotak Ca u njegovim rudama. 2. Koliko postotaka težine u $CaCO_3$ odpada na CO_2, koji prženjem odlazi? 3. Koliki je mol CaO i $Ca(OH)_2$?

BARIJ, Ba = 137,36

Nalaženje i spojevi. U prirodi se nalazi u spojevima, od kojih su najvažnije rude barit $BaSO_4$ i viterit $BaCO_3$. Svi topivi barijevi spojevi su otrovni. Barij je dvovalentan. U pirotehnici se upotrebljavaju za dobivanje zelene svjetlosti barijev nitrat $Ba(NO_3)_2$ i barijev klorat $Ba(ClO_3)_2$. Barijev sulfat $BaSO_4$ ne topi se u vodi (tek 1 dio u 500 000 dielova vode), upotrebljava se kao biela boja (permanentno bjelilo), a sasvim čist za punjenje želudca kod Röntgenoskopije.

P. 169. Zamočimo Pt-žicu u otopinu koje barijeve soli i unesemo je u plamen. Zelena boja plamena!

P. 170. Otopini barijeva klorida $BaCl_2$ dodamo par kapi razr. H_2SO_4. Nastaje gusti bieli talog barijeva sulfata.

Vježbe: 1. Napiši jednačbu taloženja $BaSO_4$!

STRONCIJ, Sr = 87,63

Nalaženje i spojevi. U prirodi se nalazi u spojevima, od kojih su najvažnije rude celestin $SrSO_4$ i stroncianit $SrCO_3$. Stroncijev nitrat se upotrebljava u pirotehnici, jer oboji plamen crveno. Stroncij je dvovalentan.

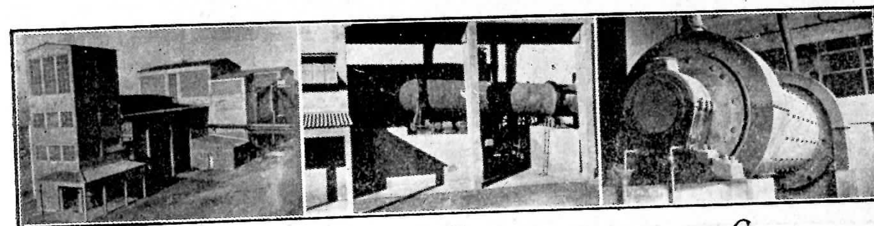
P. 171. Zamočimo Pt-žicu u otopinu $Sr(NO_3)_2$ i unesemo je u plamen. Crvena boja.

Vježbe: 1. Izporedi Mg, Ca, Sr i Ba. 2. Napiši strukturnu formulu $Sr(NO_3)_2$!

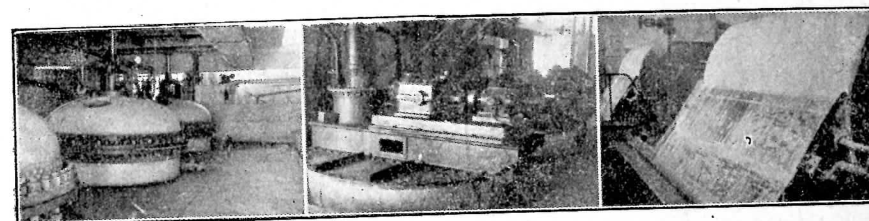
ALUMINIJ, Al = 26,97

Nalaženje. Nema ga u prirodi elementarnog, ali je vrlo razširen u spojevima, na pr. Al_2O_3 kao korund (rubin, safir), boksit $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, kriolit Na_3AlF_6, ortoklas $KAlSi_3O_8$. Razpadanjem ortoklasa nastaje glina (kaolin) $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ i ilovača.

Dobivanje. Za sada još ne postoji racionalni postupak za dobivanje aluminija iz ilovače ili gline, nego se čisti aluminij dobiva iz boksita, ali samo iz one vrste, koja ima malo silicija. Iz boksta se najprije mora dobiti t. zv. g l i n i c a (Al_2O_3), a iz nje se elektrolizom dobiva čisti aluminij. Kraj boksita kao sirovine potrebna je dakle i velika količina struje, pa je racionalna proizvodnja aluminija vezana na ova dva činbenika. U Hrvatskoj ima mnogo boksita u okolici Šibenika i Mostara. Ima ga razširenog

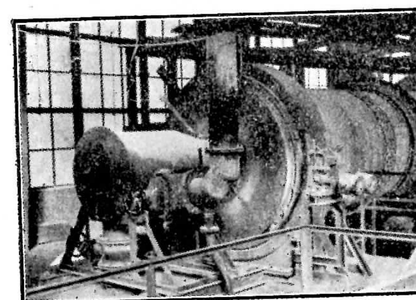


A B C



D E G

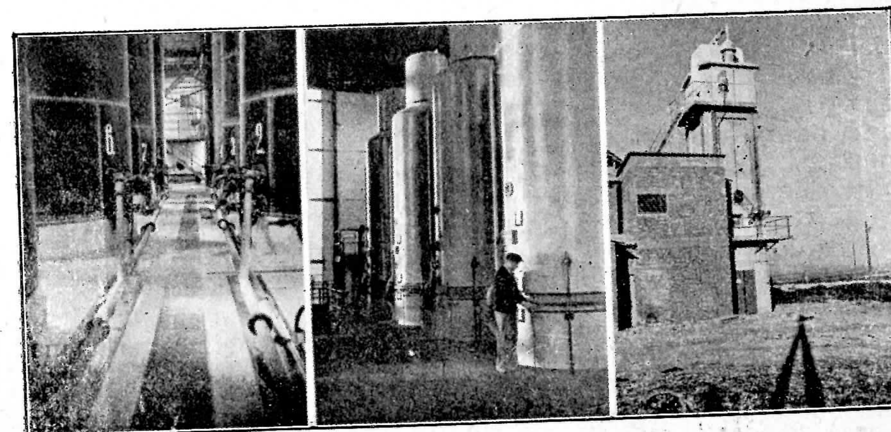
Sl. 96. *Tvornica aluminija u Lozovcu*



I



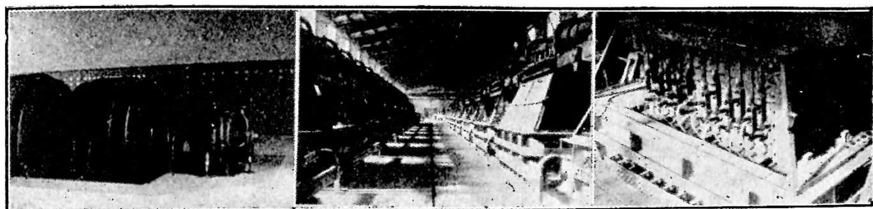
L



F H K

Sl. 97. *Tvornica aluminija u Lozovcu*

*





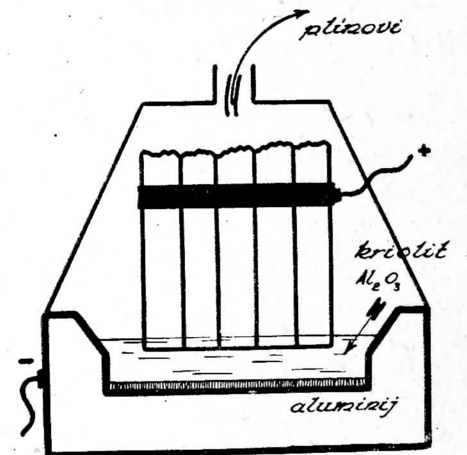
Sl. 98. *Tvornica aluminija u Lozovcu*

na mnogo mjesta po našem vapnenačkom gorju. T. zv. zemlja crvenica (terra rossa) je material, iz kojeg nastaje boksit. U Velebitu ga ima na Grginu briegu, a u Lici kod Vrabca i Rudopolja. Njemačka je god. 1938. proizvela preko 300 000 tona, a svjetska proizvodnja je danas gotovo milijun tona. Danas se i glinica proizvodi u Hrvatskoj u Lozovcu.

Dobivanje glinice (Al_2O_3). Izkopani boksit dolazi u zgradu (sl. 96. A), gdje se najprije drobi, a onda suši u bubnju za sušenje (sl. 96. B), koji se okreće, a loži se generatorskim plinom. Iza toga se melje pomoću čeličnih kugala u prah u bubnju (sl. 96. C), koji se takoder okreće. Samo najfinije samljeveni dielovi miešaju se u autoklavima (sl. 96. D) uz tlak od 7 atmosfera s gustom natrijevom lužinom, pa se Al_2O_3 otopi u aluminat, a neraztopljeni dielovi boksita (Fe_2O_3, TiO_2, SiO_2 ostaju kao crveni mulj. U posebnim mješalicama (sl. 96. E), razrieđuje se tekućina i odieljena od crvenog mulja sisa u t. zv. izlučivače (sl. 97. F), velike posude s mješalicama. U njima se naročitim postupkom izlučuje aluminijev hidroksid, koji se odvaja od natrijeve lužine na filtrima, koji se okreću (sl. 96. G). Lužina se izparivanjem u izparivaoni (sl. 97. H) opet koncentrira, a aluminijev hidroksid dolazi u kalcinator (sl. 97. I), bubanj, koji koso leži i okreće se, a dugačak je 35 m. Sjedne strane se loži generatorskim plinom, a s druge strane postupno se skliže aluminijev hidroksid i grije se sve do 1300°, pa se oslobodi cjelokupne vlage i pretvara u Al_2O_3. Da se ne bi ništa od sitne prašine glinice izgubilo, to se u posebnom odjeljenju po principu ioniziranja pomoću visoke napetosti dobiva prašina natrag (sl. 97. K). Sad se glinica važe (sl. 97. L) i šalje u odjel za elektrolizu.

Elektroliza. Za elektrolizu Al_2O_3 potrebna je struja vrlo velike jakosti, a malene napetosti. Trofazna struja visoke napetosti pretvori se u pretvaračima (sl. 98. M) u istosmjernu struju nizke napetosti i velike jakosti i vodi u peći, koje su ukopčane u serijama (sl. 98. N). Svaka peć treba uz 5½ volta oko 23000 ampera i proizvodi dnevno oko 150 kg čistog aluminija. Na sl. 98. O vidi se otvorena peć (shematski presjek sl. 99.). U gornjem dielu leže okomito bakrene šibke, koje dovode struju anodama, a donji dio peći, u kojoj je tekućina, sačinjava katodu. Na dnu se skuplja aluminij. Elektrode su građene iz specialnog ugljena. U peć se metne najprije kriolit, koji se kod 950° raztali, a onda se postupno dodaje glinica. Iz peći se grabi čisti aluminij (sl. 98. P) i izlije u željezne kokile, gdje se skrutne u trupce (sl. 98. R), koji idu u prodaju. Na sl. 98. S vide se sprieda u sredini i na desno duge dvorane za elektrolizu, a u pozadini zgrade tvornice glinice s termičkom centralom i hladionikom. U Lozovcu se proizvode osim čistog aluminija i slitine.

Svojstva. Aluminij je srebrno biela kovina, čvrst je i raztegljiv, pa se dade razvući u žice i listiće. Čisti zrak i voda ga ne nagrizaju, jer mu se površina brzo prevuče slojem oksida, koji tako dobro prianja, da ga štiti od daljih utjecaja izvana. Al je trovalentan.

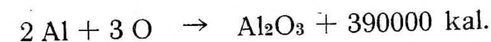


Sl. 99. *Shema električne peći za dobivanje aluminija*

P. 172. Metnemo komadić aluminijskog lima u razrieđenu HCl. Reakcija iz početka ide polagano, a onda se najednoć počne vodik naglo razvijati. Najprije se morala otopiti navlaka oksida, a onda je tek počeo djelovati elementarni Al.

P. 173. U natrijevu lužinu metnemo komadić aluminijskog lima. Otapa se uz razvijanje vodika.

P. 174. Duhnemo u plamen malo aluminijeva praha. Izgori svietlim plamenom. Pri tom se razviju velike količine topline:

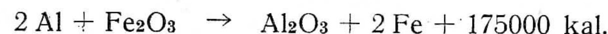


$$2\,Al + 3\,O \rightarrow Al_2O_3 + 390000 \text{ kal.}$$

Upotreba. Danas se aluminij vrlo mnogo upotrebljava za različite svrhe. Kako mu je spec. tež. 2,7, to je lagan, pa se naročito upotrebljava u industriji automobila i aviona. Prave se od njega aparati, motori, vage, elektrotehničke sprave i kuhinjsko posuđe, a odpornost njegova prema kemijskim utjecajima izkorišćuje se danas i u kemijskoj industriji, na pr. u pivovarama i industrijama za živežne namirnice. Upotrebljava se mjesto staniola za zamatanje i izoliranje. Prašak se upotrebljava za t. zv. »posrebrivanje« drugih kovina, a zapravo je to prevlačenje aluminijem. Upotrebljava se za pravljenje amonala. Naročito se mnogo upotrebljaju različite njegove slitine: aluminijeva bronca (Al + Cu), magnalij (Mg + Al), silumen (Si + Al), duraluminij (Al + Cu + Mn + Mg), konstruktal (Al + Zn), seleron (Al + Li). Kuhinjsko posuđe od Al treba čuvati od kiselina i lužina.

P. 175. Pomiešamo dobro 7,5 g željeznog oksida s 2 g aluminijskog praha i metnemo u malu posudicu od lima. Posudicu metnemo u veću

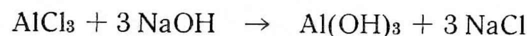
posudu, u kojoj je piesak. U smjesu metnemo magnezijevu vrpcu i zapalimo je. Od zapaljenog magnezija zapali se i aluminij i gori na račun kisika iz željeznog oksida, on ga dakle reducira. Pri tom se razvija vrlo velika množina topline. Zaostaje komad željeza. I limena posuda se stali.



$$2\,Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe + 175000 \text{ kal.}$$

To se danas praktički izkorišćuje za zavarivanje željeznih predmeta. Taj se postupak zove aluminotermija, a smjesa termitna smjesa (termit). Termitom su punjenje požarne bombe, koje se u ratu bacaju iz aviona.

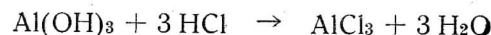
Amfoterni spojevi. *P. 176.* Otopini aluminijeva klorida dodamo malo natrijeve lužine. Nastaje galertasti bieli talog aluminijeva hidroksida:



$$AlCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,NaCl$$

Talog razdielimo na dva diela.

P. 177. Prvom dielu dodamo solne kiseline. Talog se otapa:



$$Al(OH)_3 + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + 3\,H_2O$$

P. 178. Drugom dielu dodamo još natrijeve lužine. I tu se talog otapa stvarajući komplicirani spoj natrijev aluminat:



$$2\,Al(OH)_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2\,[Al_2(OH)_8]$$

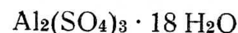
Aluminijev hidroksid vlada se prema kiselinama kao baza, a prema bazama kao kiselina dajući uviek soli zato se zove amfoterni spoj.

P. 179. U natrijev aluminat uvodimo CO_2. Taloži se opet $Al(OH)_3$:



$$Na_2[Al_2(OH)_8] + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3 + 2\,H_2O$$

Dvosoli (dvostruke soli). *P. 180.* Komadiće aluminijeva lima grijemo s razrieđenom H_2SO_4. Otapaju se. Kad otopinu izparimo, izledi se aluminijev sulfat:



$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$$

Taj se spoj upotrebljava za učinjanje kože, kod pravljenja papira, kod bojadisanja tekstilnih stvari kao močilo, za čišćenje voda u industriji.

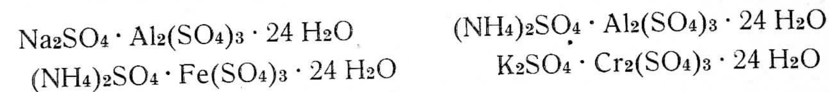
P. 181. Pomiešamo 2 diela zasićene otopine kalijeva sulfata s 1 dielom zasićene otopine aluminijeva sulfata. Kad protresemo, izlučuju se ledčići. Pod mikroskopom se vidi, da su to oktaedri. Iz K_2SO_4 i $Al_2(SO_4)_3$ nastaje dvosol (dvostruka sol), koja se zove stipsa, alaun:



$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$$

Stipsa se uporebljava u sličnu svrhu kao i aluminijev sulfat, osim toga kao sredstvo za dezinfekciju, iako slabo dezinficira.

Bilježka. Stipsa ili alaun može biti i zajedničko ime za čitav niz dvostrukih sulfata, u kojima su spojeni zajedno sulfat jednog jednovalentnog počela (ili NH_4 — skupine) i jednog trovalentnog počela, na pr.



$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O \qquad (NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O \qquad K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$$

Sve su stipse izomorfne, lede se u oktaedrima.

Keramična veleobrt. To je veleobrt glinene robe. Kaolin je biele boje, s vodom se lako miesi i daje plastičnu masu, a kad se speče, gubi vodu i skrutne se. Tako se onda može praviti različito posuđe. Porculan je najfiniji glineni proizvod. Čisti kaolin mieša se s kremenim pieskom i ortoklasom, načine oblici i peku kod 900°, ohlade i zamoče u smjesu kaolina, ortoklasa i vapnenca i ponovno peku kod 1400°—1600°. Sad se stvori na površini caklina (glazura), koja izpuni i nutarnje pore. Kamenima se pravi od gline pomiešane s kremenom pečenjem kod 1300°—1400°. U peć se baci NaCl, pa se načini caklina od natrijeva i aluminijeva silikata. Od kamenine se pravi posuđe za kiseline, pivo, tintu i t. d. Fajansa se upotrebljava za stolno posuđe i umivaonike, a pravi se od finije gline pomiešane s vapnencem i SiO_2. Za caklinu se uzima u vodi razmućena smjesa gline, SiO_2, K_2CO_3, Na_2CO_3, i Pb_3O_4. Majolika se pravi od obojene gline, a upotrebljava se za oblaganje zidova i peći, za vaze i lonce. Terakota se upotrebljava za vaze i figure. Obična lončarska roba pravi se od žute gline. Caklina se pravi od smjese gline i olovne gleđe. Opeke (cigle) i criepovi se prave od ilovače, u kojoj ima nešto pieska. Iz kalupa se vade i suše na zraku, a onda peku u t. zv. kružnim pećima kod 700°—1000° C. Od Fe_2O_3 u ilovači dobiju opeke crvenkasto-žutu boju.

Vježbe: 1. Izračunaj postotak Al u njegovim rudama. 2. Koliko se Al dobije (teoretski) iz 1 tone Al_2O_3? 3. Napiši strukturne formule $Al(OH)_3$ i Al_2O_3.

ŽELJEZO, Fe = 55,84

Nalaženje. Željezo su ljudi poznavali od najstarijih vremena. Danas je golema njegova upotreba. Elementarno željezo nalazi se u prirodi u malim količinama kao telurno i kao meteorno, koje je došlo iz svemira. U spojevima je dosta razšireno. Najvažniji prirodni spojevi su mu magnetit Fe_3O_4, hematit Fe_2O_3, limonit $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, siderit $FeCO_3$ i pirit FeS_2.

Svojstva. Čisto željezo je srebrno biela kovina. Spec. tež. 7,85. Na suhom zraku se ne mienja, a na vlažnom zarđa, t. j. stvori se na njegovoj površini željezni hidroksid $Fe(OH)_3$. Taj je porozan, pa ne pokriva željezo, i zato se željezo može sasvim pretvoriti u rđu. U spojevima je dvo- i trovalentno, pa se prema tome nazivaju spojevi fero-spojevi (dvovalentno) i feri-spojevi (trovalentno željezo). Vidjeli smo već, da se u

kisiku zapali i izgori u željezni oksid i da aluminij može željezni oksid reducirati. Otapa se u razrieđenim kiselinama uz razvijanje vodika.

P. 182. U kušalici prelijemo malo željeznog praška s dosta razr. HCl ili H_2SO_4. Pod kraj reakcije ugrijemo do vrenja, zatvorimo kušalicu gumenim čepom i pustimo, da se ohladi. U oba slučaja nastaju zelenkaste otopine feroklorida, odn. ferosulfata. Iz tih se otopina mogu dobiti uleđene soli.



$$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O \quad i \quad FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$$

P. 183. Ako kušalicu ne začepimo, onda se otopina oboji u oba slučaja tamnije i postane konačno žuto-smeđa, ali ostaje bistra. Brže se to dešava, ako kušalicu mućkamo ili dodamo malo vodikova peroksida. Fero-soli prelaze u feri-soli u kiseloj otopini, od dvovalentnog željeza postaje trovalentno:



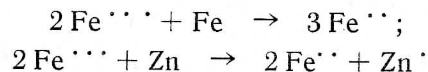
$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + O \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$$

P. 184. U otopinu $FeCl_2$ uvodimo klor, pa se obojadiše žuto-smeđe. Svaki fero-ion odpušta pri tom po jedan elektron, a toga prima klorov atom i postaje ion. Klor ima isto djelovanje kao kisik u predašnjem pokusu; z a t o s e n a z i v a o k s i d a c i j o m i o v a j p r o c e s, k o d k o j e g a ž e l j e z n i i o n d o b i v a j e d a n p o z i t i v a n n a b o j:



$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + Cl_2 \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl^{-}$$

P. 185. U otopinu feriklorida, $FeCl_3$, metnemo željeznog praška. Žuto-smeđa otopina postane gotovo bezbojna. Isto se može postići i s cinkom. Feri-ioni prelaze djelovanjem željeza ili cinka u fero-ione, t. j. reduciraju se:



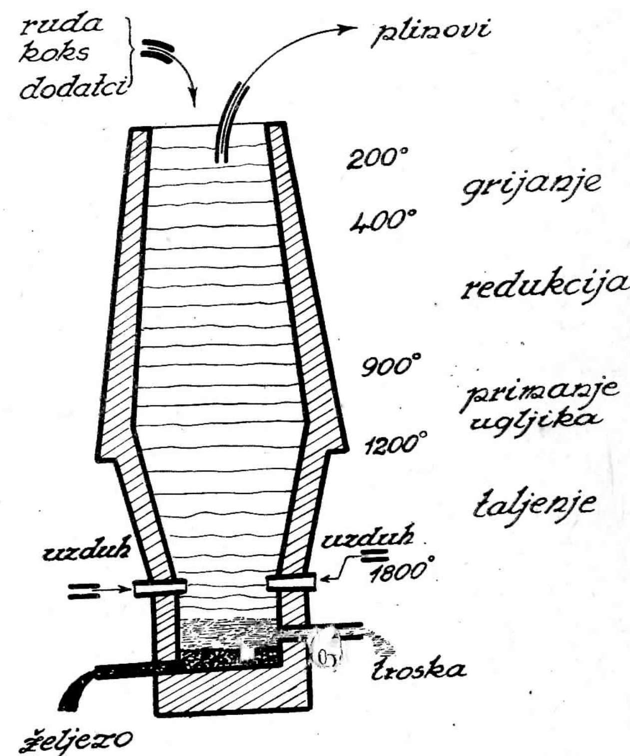
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe \rightarrow 3\,Fe^{\cdot\cdot};$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Zn \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Zn^{\cdot\cdot}$$

P. 186. U otopinu $FeCl_2$ bez zraka metne se natrijeva lužina (isto bez zraka). Nastaje bieli talog ferohidroksida $Fe(OH)_2$. Ako se promućka, da dođe zrak, ili ako se doda vodikova peroksida, oboji se tamno-zeleno i konačno smeđe, jer se stvara ferihidroksid, $Fe(OH)_3$.

Feriklorid se upotrebljava za zaustavljanje krvi. Ferosulfat ili zelena galica upotrebljava se za pravljanje tinte, u bojadisarstvu kao močilo, za dezinfekciju, za uklanjanje mirisa kod tvari, koje trunu, kao umjetno gnojivo.

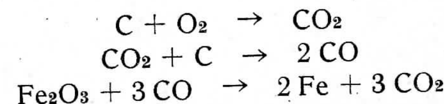
Dobivanje. Željezo se dobiva redukcijom oksidnih željeznih ruda pomoću ugljena (koksa) u naročitim pećima, koje se zovu v i s o k e p e ć i (sl. 100.). Ako se uzmu rude, koje nisu oksidi, onda se prženjem pretvore najprije u okside. Visoka peć visoka je 20—30 m, od željeza je, a iznutra obložena je vatrostalnom t. zv. šamotnom opekom. Izvana se hladi vodom. Ruda se najprije mieša s t. zv. talioničkim dodatcima, koji se zato

dodaju, da se od primjesa željezne rude načine lako taljivi dvostruki silikati kalcija i aluminija u obliku troske (šljake). Ako željezna ruda sadrži silikata, onda joj se dodaje vapnenac, a ako ima vapnenca, onda se dodaju silikati. U visoku se peć najprije meće koks, a onda ruda s dodatcima i tako naizmjence slojevi koksa i rude. Gornji otvor, t. zv. grotlo, dade se zatvoriti, a plinovi, koji iz peći izlaze, mogu se voditi cievima dalje. Pri dnu peći duše se zrak u razžareni koks. Kako koks sagorieva, tako se čitava masa u peći spušta sve niže. Na vrhu peći je temperatura 200° i tu



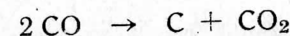
Sl. 100. *Visoka peć*

se ruda grije, kod 400° počinje redukcija i ta je gotova od prilike kod 900°. Koks, koji dalje gori, daje CO_2, a taj se prolazeći u vis kroz slojeve užarena koksa reducira na CO i sad taj CO djeluje reduktivno na oksidne rude.



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$$
$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Takvom redukcijom dobiveno željezo još je kruto i spužvasto zbog gubitka kisika. Na njegovoj se površini zbiva katalitičko razpadanje ugljikova monoksida:



$$2\,CO \rightarrow C + CO_2$$

Oslobođeni ugljik prodire difuzijom u kruto željezo i legira se s njim. Ovakovo željezo, u kome ima ugljika, tali se kod 1100—1200°, a čisto željezo tek kod 1525°. Raztaljeno željezo kaplje i skuplja se na dnu peći, pa se od vremena do vremena pušta postrance na otvore i razlieva u kalupe. Troska pliva na raztaljenom željezu, pa se i ona pušta na drugi otvor. Od troske se pravi cement, opeke i posipavaju se njome ceste. Plinovi, koji izlaze na gornji otvor peći, vode se u posebnu napravu, gdje služe za grijanje onog zraka, koji se duše u visoku peć. Taj zrak mora biti zagrijan na 700°—800°.

Kod nas se vadi željezna ruda u Ljubiji, Varešu i kod Topuskog. To je limonit i siderit. Talionica ima u Varešu, u Vranovini kod Topuskog, Bešlincu i Capragu.

Visoka peć, koja dnevno daje 1000 t željeza, treba za to vrieme 2200 t rude, 1000 t koksa, 800 t dodataka i preko 5000 t zraka.

Sirovo željezo. Iz visokih se peći dobiva t. zv. sirovo željezo, u kojem ima još ugljika, silicija, mangana i sumpora. Ima dvie vrste sirovog željeza. Iz ruda bogatijih silikatima i kod viših temperatura dobiva se s i v o s i r o v o ž e l j e z o. U njemu ima više silicija, a ugljik je u njem izlučen u obliku sitnih listića grafita. Tali se kod 1200°, dade se dobro lievati, pa se upotrebljava kao lievano željezo. Iz ruda s malo silikata i kod nižih temperatura dobiva se b i e l o sirovo željezo, u kojem ima manje silicija, a više mangana. U njemu je ugljik spojen sa željezom u obliku željeznog karbida Fe_3C. Ono je svjetlije i tvrđe od sivog sirovog željeza, a tali se kod 1100°. Upotrebljava se za dobivanje kovnoga željeza, odnosno čelika.

Kovno željezo i čelik. Željezo se dade kovati, ako ima manje od 1,7% ugljika. Takvo željezo zovemo danas čelik. Prije se pravila razlika između kovnog željeza (u užem smislu) i čelika (i čelik se dade kovati, zato je i on kovno željezo u širem smislu). Kovno željezo je ono željezo koje ima manje od 0,5% ugljika, a željezo s 0,5—1,7% zvalo se čelik. Čelik ima veću tvrdoću i elasticitet od kovnog željeza. Čelik se dade kaliti, pa se dobije kaljeni čelik (ocal), koji je osobito tvrd. Čelik se zagrije i naglo ohladi u ulju ili vodi. Ako se takav kaljeni čelik ponovno grije do određene temperature, onda postane još i elastičan. To se zove »napuštanje« čelika. Ako se čelik jako grije i pusti polagano, da se ohladi, onda se »odkali.«

P. 187. Čeličnu britvicu za brijanje grijemo nekoliko minuta Bunsenovim plamenikom, izvadimo je p o l a k o iz plamena i pustimo je na zraku, da se ohladi. Britvica nije više elastična, nego mekana i dade se savijati.

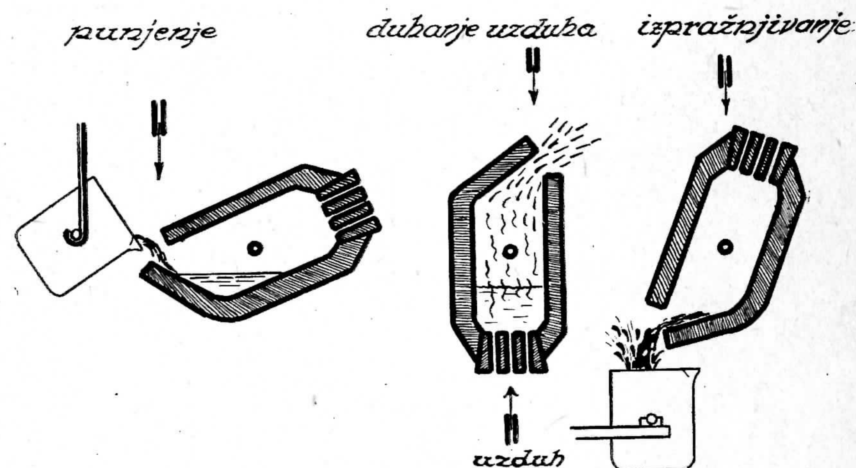
P. 188. Istu britvicu ugrijemo opet i bacimo brzo u hladnu vodu. Sad se lomi, čim je pokušamo saviti, a tvrda je tako, da para staklo.

P. 189. Očistimo smirkom (šmirglom) površinu te britvice i donesemo je do plamena, pa je držimo dotle, dok ne pomodri (»napuštanje«). Sad je opet elastična.

P. 190. Pokušamo li to učiniti s običnim komadom kovnoga željeza, ne će nam to uspjeti.

Dobivanje čelika. Da se dobije čelik, treba smanjiti bielom sirovom željezu postotak ugljika i silicija, koji povećavaju tvrdoću i umanjuju sposobnost kovanja, zatim postotak sumpora i fosfora, koji prouzrokuju krhkost, i mangana, koji daje tvrdoću.

To se čini na različite načine. Jedan od najpoznatijih je Bessemerov postupak, po kojem se u raztaljeno bielo sirovo željezo uvodi zrak, koji oksidira sve te sastojine na okside. Posuda posebnog oblika, t. zv. konverter ili Bessemerova kruška (sl. 101.) (obložena iznutra glinom, t. j. kiselim oblogom), zakrene se oko horizontalne osovine i ulije u nju raztaljeno željezo, zatim počne se duhati na donje otvore vrući zrak u posudu, pa se konverter polagano uzpravi. Kod oksidacije razvija se toplina i željezo ostaje raztaljeno. Sumpor sagori u SO_2, ugljik u CO_2 mangan u Mn_3O_4, silicij u SiO_2, fosfor u P_2O_5. Kad izgori i mangan, što

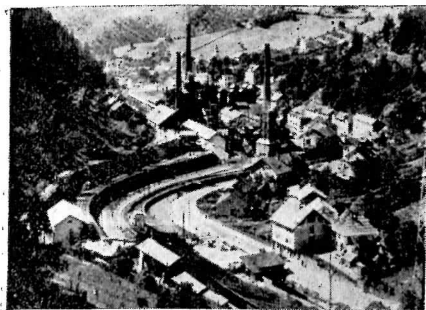


Sl. 101. *Konverter*

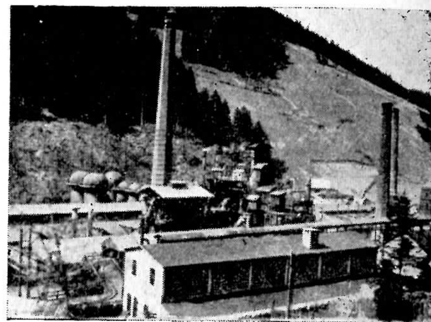
se pozna po smeđem plamenu, završen je postupak, pa se konverter okrene i izprazni. To sve traje oko 15 časa (minuta). Thomas i Gilchrist poboljšali su Bessemerov postupak u toliko, što se konverter iznutra obloži t. zv. bazičnim oblogom, t. j. dolomitom ili smjesom vapnenca i magnezita. To je od dvostruke koristi: prvo, material je odporan prema visokoj temperaturi, a drugo, na njega se vežu SiO_2 i P_2O_5, pa nastali silikati i fosfati plivaju na površini u obliku troske. Ta se troska upotrebljava pod imenom T h o m a s o v e t r o s k e kao umjetno gnojivo.

Za dobivanje boljih vrsta čelika služe Siemens-Martinove peći, gdje se sirovo željezo uz različite dodatke (ponajviše staro željezo) grije na otvorenom ognjištu, dok ne izgori toliko ugljika, da se dobije čelik, koji ima povoljnu količinu ugljika. Takvih peći ima u Zenici. Danas se upotrebljavaju i električne peći za dobivanje čelika, naročito t. zv. plemenitog.

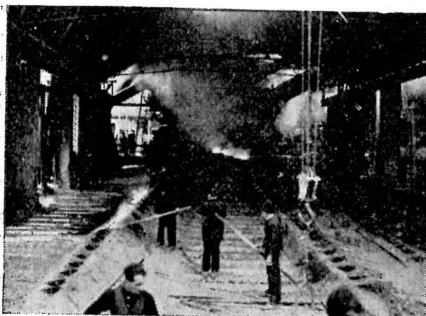
P l e m e n i t i h č e l i k a ima danas mnogo vrsta. To su slitine, koje danas imaju veliko tehničko značenje. Volframov čelik ostaje tvrd i kad se grije, a upotrebljava se za svrdla i pile. Krom-čelik je vrlo tvrd,



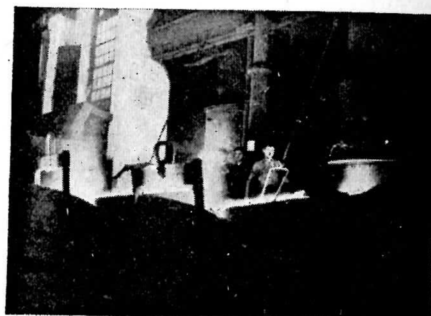
A



B



C



D

Sl. 102. *Željezara u Varešu*

a prave se iz njega kugle za kuglične ležaje. Manganov čelik se malo troši. Nikalj čelik je žilav. Za pojedine dielove automobila i aviona, koji se jako troše, za topovske i puščane cievi, za oklope i za kiruržke instrumente upotrebljavaju se različiti nikalj-krom-čelici. (»Nirosta«, Kruppov V2 a čelik). Neki od njih imaju i molibdena. Odporni su prema kiselinama, pa se mnogo upotrebljavaju u kemijskoj industriji. Na sl. 102. vidimo željezaru u Varešu. A: sjeverna strana željezare; B: iztočna strana visokih peći; C: izpust sirovog željeza iz visoke peći; D: izpust ljevaoničkog željeza u ljevaonici.

Vježbe: 1. Izračunaj postotak Fe u njegovim rudama. 2. Koliko se Fe dobije (teoretski) iz 1 tone Fe_3O_4? 3. Koliko treba (teoretski) C za redukciju 1 tone Fe_2O_3?

NIKALJ, Ni = 58,69

Nalaženje i svojstva. Elementarnog niklja ima samo u vrlo malim količinama, na pr. u meteoritima. Najviše dolazi u spojevima s arsenom i sumporom zajedno s kobaltovim spojevima. Nikalj je vrlo tvrd, magnetičan, dade se kovati i raztezati, ima bieli kovinski sjaj. Na zraku je stalan, i to stalniji, što je više čist. U kiselinama se otapa. U spojevima je dvovalentan i trovalentan.

Upotreba. Najviše se upotrebljava za slitine sa željezom, koje su vrlo odporne prema svim utjecajima. Osim toga se upotrebljava i za druge slitine, na pr. novo srebro ili argentan (8 d. Cu, 3,5 d. Zn, 2—4 d. Ni). Služi nadalje za pravljenje lonaca, kotlova, drugih posuda, noževa, viljušaka, za pravljenje različitih sprava i za ponikljavanje ostalih kovinskih predmeta. Nikaljni se prah upotrebljava mnogo kao katalizator.

Spojevi. Nikaljne su soli zelene boje. Niklosulfat, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, dobije se otapanjem nikaljne pilotine u vrućoj razrieđenoj sumpornoj kiselini. Izparivanjem te otopine dobiju se smaragdnozeleni ledčići.

KOBALT, Co = 58,94

Nalaženje i svojstva. I kobalt se nalazi u meteorskom željezu. Na zemlji se nalazi u zajednici s nikljom u spojevima sa sumporom i arsenom. Kobalt je malo tamniji od niklja, dade se kovati i raztezati. Magnetičan je. Otapa se u kiselinama i daje soli crvene, ljubičaste ili modre boje. U spojevima je dvovalentan i trovalentan.

Upotreba. Najviše se upotrebljava za slitine sa željezom i aluminijem. Služi za pravljenje električnih grijala, medicinskih sprava i nekih boja.

MANGAN, Mn = 54,93

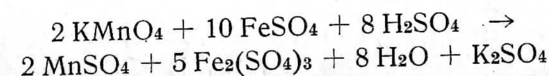
Nalaženje i svojstva. U prirodi nema elementarnog mangana, a spojeva ima dosta, na pr. piroluzit MnO_2, manganit $MnO \cdot OH$, manganovac $MnCO_3$, hauerit MnS_2. Dobiva se redukcijom oksida pomoću aluminija i upotrebljava se u slitinama. U spojevima je dvo-, tro-, četvero-, šestero- — i sedmerovalentan.

Oksidi. Manganooksid MnO je zelenkasti prah. Manganioksid Mn_2O_3 dolazi u prirodi kao ruda braunit. Manganomanganioksid Mn_3O_4 dolazi u prirodi kao ruda hausmanit. Manganov peroksid MnO_2 dolazi u prirodi kao najrazširenija manganova ruda piroluzit. Upotrebljava se za oksidiranje, za bojadisanje i odbojadisanje stakla, za galvanske članke, za stvrdnjivanje ulja u t. zv. sikativima (vidi poglavlje o mastima i uljima), u industriji žigica. Manganov trioksid MnO_3 je vrlo nestalan. Manganov heptoksid Mn_2O_7 dobiva se kao uljasta tekućina iz praškastog hipermangana i 90%-ne H_2SO_4 za hlada. Razpada se lako.

Kalijev permanganat. Zove se i hipermangan, $KMnO_4$, tamnocrven je, a otapa se ljubičastom bojom. Upotrebljava se kao oksidaciono sredstvo i za dezinfekciju.

P. 191. Na komad lima metnemo kup kristalića $KMnO_4$ i kapnemo na to kap glicerina. Glicerin se zbog oksidacije zapali i izgori.

P. 192. Otopini ferosulfata dodamo mnogo razrieđene H_2SO_4 i kapljemo kap po kap otopine $KMnO_4$. Svaka se kap odbojadiše sve dotle, dokle god ima fero-soli. Čim je fero-sol podpuno oksidirana u feri-sol, odmah ostaje ljubičasta boja.



$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow$$
$$2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O + K_2SO_4$$

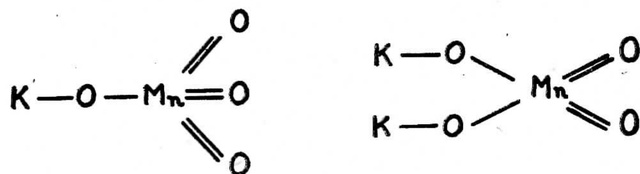
Reakcija teče vrlo gladko i upotrebljava se u analitičkoj kemiji, u volumetriji, za kvantitativno određivanje željeza. Kako dvie molekule kalijeva permanganata u kiseloj otopini daju 5 atoma kisika (što odgovara 10 atoma H):



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O,$$

to se njegov val dobije, ako se molekularna težina podieli sa 5.

P. 193. Otopini kalijeva permanganata dodamo malo natrijeve lužine i vrlo razriedene otopine šećera (ili malo alkohola). Ljubičasta boja prelazi u zelenu, jer se permanganat reducirao šećerom ili alkoholom u manganat K_2MnO_4, sedmerovalentni mangan prešao je u šesterovalentni. Ako otopinu zagrijemo, taloži se manganov peroksid smeđe boje. Redukcija ide još dalje.



Vježbe: 1. Gdje smo sve do sada upotrebljavali MnO_2? 2. Koliki je postotak Mn u $KMnO^4$ i u K_2MnO_4?

KROM, Cr = 52,01

Nalaženje i upotreba. Krom dolazi u prirodi u spojevima, od kojih su najvažnije rude kromit $FeO \cdot Cr_2O_3$ i krokoit $PbCrO_4$. Krom je kao srebro biela kovina, tvrda i postojana na zraku i vlagi, a upotrebljava se mnogo za kromiranje različitih predmeta i za pravljenje t. zv. kromnog čelika. U spojevima je dvovalentan, trovalentan i šesterovalentan.

Kalijev bikromat. $K_2Cr_2O_7$ je kromov spoj, koji se najviše upotrebljava. Narančasto-crveni kristali. Sama bikromna kiselina nije poznata u slobodnom stanju. Upotrebljava se kao oksidaciono sredstvo, za punjenje galvanskih članaka, u industriji boja i koža.

P. 194. Kalijevu bikromatu dodamo KOH, otopina požuti, jer nastaje kalijev kromat K_2CrO_4. Ako se doda sada H_2SO_4, nastane opet crvena boja bikromata.

P. 195. Zasićenoj otopini $K_2Cr_2O_7$ dodamo tri puta toliko konc. H_2SO_4 i ohlađujemo. Izluče se crveni ledci kromova trioksida CrO_3.

P. 196. Na 1—2 g suhog CrO_3 kapnemo nekoliko kapi metilalkohola pa se alkohol zapali i gori svietlim plamenom.

P. 197. Otopini olovnog acetata dodamo nekoliko kapi $K_2Cr_2O_7$. Nastaje žuti talog olovnog kromata $PbCrO_4$, koji se upotrebljava kao slikarska boja.

P. 198. CrO_3 prelijemo s HCl i grijemo neko vrieme. Nastaje zelena otopina kromiklorida $CrCl_3$ i klora.

Vježbe: 1. Napiši strukturne formule K_2CrO_4 i $K_2Cr_2O_7$. 2. Kakve sve boje imaju kromovi spojevi?

BAKAR, Cu = 63,57

Nalaženje. Bakra ima u prirodi u elementarnom stanju i u spojevima, od kojih su najvažniji kuprit Cu_2O, kovelin CuS, halkozin Cu_2S, halkopirit $CuFeS_2$, malahit $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ i azurit $Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3$. Glavna nalazišta su u Sjevernoj Americi, a u Europi u Španiji.

Dobivanje. Oksidne rude reduciraju se s ugljenom. Kod sulfidnih ruda je postupak malo složeniji, jer treba rude pretvoriti prženjem u okside i ujedno odstraniti sumpor i ostale primjese. Dobiva se sirovi bakar, koji se danas čisti elektrolizom. Na anodu se objesi komad sirovog bakra, a na katodu tanka ploča rafiniranog bakra. Kao tekućina (elektrolit) se uzima razriеđena otopina H_2SO_4. Bakar se izlučuje na katodi, a primjese se slažu izpod anode i čine t. zv. a n o d n i m u l j. Danas se već i neposredno elektrolizom iz ruda dobiva bakar.

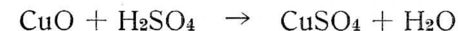
P. 199. U veću čašu metnemo otopinu modre galice ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$), u nju dva štapa od ugljena, spojimo ih s polovima baterije ili kakvog drugog izvora električne struje. Na katodi se iztaloži crveni elementarni bakar.

Svojstva. Bakar je crvena, sjajna, žilava, raztegljiva kovina. Iza srebra najbolji vodič elektriciteta. Duljim stajanjem na zraku prevlači se prevlakom bazičnog karbonata liepe zelene boje (p a t i n a), koja ga štiti od daljeg trošenja. U spojevima je jednovalentan i dvovalentan, pa čini kupro- i kupri-spojeve.

P. 200. Komadiće bakra (strugotine) polijemo u kušalici koncentriranom sumpornom kiselinom. Izlazi SO_2. Tu se dešavaju ovi procesi:



$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + SO_2 + H_2O$$



$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

ili pisano zajedno:

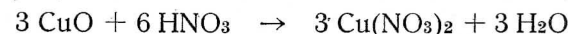


$$Cu + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

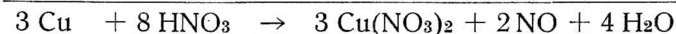
P. 201. Komadić bakra prelijemo koncentriranom dušičnom kiselinom. Nastaje NO, koji se u doticaju sa zrakom pretvara u smeđi NO_2.



$$3\,Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\,NO + 3\,CuO$$



$$3\,CuO + 6\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$



$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

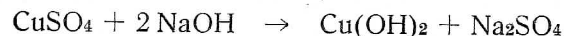
P. 202. Komadić bakrenog lima očistimo krpom namočenom malo u dušičnoj kiselini i dobro ga obrišemo suhom krpom, kad se pokaže čista boja. Uhvatimo ga klieštima i držimo u plamenu. Na površini se načini sivo-crna boja kuprioksida CuO.

P. 203. Otopini bakrenog sulfata u vodi dodamo malo grožđanog šećera i natrijeve lužine i malo ugrijemo. Iztaloži se crveni talog kuprooksida Cu_2O.

Upotreba. Bakar se danas jako mnogo upotrebljava za pravljanje posuda, u elektrotehnici i za različite strojeve. Mnogo se upotrebljava u različitim slitinama, kao što su: mesing ili mjed (Cu + Zn), bronca (Cu + Sn), aluminijeva bronca (Cu + Al), novo srebro (Cu + Ni + Zn). Bakrene soli su otrovne, zato treba paziti kod upotrebe bakrenih posuda u kućanstvu.

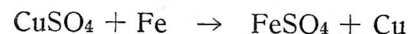
Bakreni sulfat, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Dobiva se kuprisulfat otapanjem bakrenog oksida u razriedenoj H_2SO_4. Upotrebljava se u vinogradarstvu protiv peronospore, za dezinficiranje sjemena žitarica prije sjetve, u medicini za izjedanje rana, u galvanoplastici, za impregniranje drva. Kad ledce modre galice grijemo, gubi ona svoju ledčanu vodu i prelazi u bieli prah, $CuSO_4$. Kad se taj bieli prah samo malo navlaži, opet postane modar, zato upotrebljavaju taj prah za dokazivanje malih količina vode u organskim tekućinama.

P. 204. U otopinu modre galice nalijemo malo natrijeve lužine, nastaje modri talog kuprihidroksida:



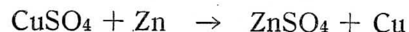
$$CuSO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Voltin niz. *P. 205.* U raztopinu modre galice metnemo očišćeni željezni čavao, željezo će reducirati bakreni sulfat, na željezu se iztaloži bakar:



$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

P. 206. Načinimo isto s cinkom, bakar se taloži na cinku:



$$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

P. 207. Metnemo srebrni lim u modru galicu, srebro ne iztiskuje bakar.

P. 208 Metnemo cinkov lim u otopinu olovnog nitrata $Pb(NO_3)_2$, taloži se olovo.

P. 209. Metnemo olovni lim u topinu modre galice, taloži se bakar.

P. 210. Metnemo bakreni lim u otopinu živinog nitrata $Hg(NO_3)_2$, taloži se živa.

P. 211. Metnemo bakreni lim u otopinu srebrnog nitrata, taloži se srebro.

P. 212. Metnemo srebrni lim u otopinu zlatnog klorida, taloži se zlato.

Kovine se dadu poredati u t. zv. Voltin niz, u kojem, kad idemo s lieva na desno, svako počelo, koje stoji lievo, može iztisnuti sva počela na desno od sebe iz otopina njihovih soli. Isto tako mogu se iz dvie kovine sastavljati galvanski članci. Što su dvie kovine u tom nizu dalje jedna od druge, to veću napetost daju.

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

I vodik je u tom redu. Bakar se ne otapa u razriedenoj sumpornoj i solnoj kiselini, pa stoji iza vodika u tom nizu.

Vježbe: 1. Izračunaj postotak Cu u njegovim rudama. 2. Koliko se Cu dobije elektrolizom 100 kg $CuSO_4$? 3. Načini još koji pokus iztiskivanja kovine s obzirom na Voltin niz. 4. Izporedi bakar sa željezom!

CINK, Zn = 65,38

Nalaženje. Najvažnije su mu rude sfalerit ili cinkov sjajnik ZnS, smitsonit $ZnCO_3$ i cinkit ZnO.

Dobivanje. Prženjem sfalerita i žarenjem smitsonita dobiva se ZnO, a njega reduciraju ugljenom bez pristupa zraka kod 1100° u elementarni cink, koji se predestilira u obliku para, jer mu je vrelište kod 930°. U novije vrieme otapaju cinkove rude u sumpornoj kiselini, pa se iz takve otopine dobiva cink elektrolitički.

Svojstva. Cink je plavkasto-biela kovina. Kod obične temperature dosta je tvrd, a između 100—150° može se dobro valjati i kovati. Stajanjem na zraku (naročito vlažnom) prevuče se slojem oksida i karbonata, koji ga štite od daljeg utjecaja. Lako se otapa u kiselinama i bazama. Cink je u svojim spojevima dvovalentan.

Upotreba. Cink se mnogo upotrebljava za pocinčavanje drugih kovina, naročito željeza. Željezni lim namoče najprije u razriеđenu solnu kiselinu, da se ukloni rđa, a zatim ga meću u raztaljeni cink. U mnogim slitinama ima cinka: u mjedi, novom srebru i t. d.

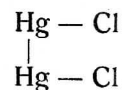
Spojevi. Cinkov oksid ZnO je bieli prah. Najviše se upotrebljava kao biela boja (cinkovo bjelilo), u medicini za t. zv. cinkovu mast, a služi i kao katalizator u veleobrtu. Cinkov klorid $ZnCl_2$ je biela higroskopna tvar. Upotrebljava se za impregniranje drva, u tekstilnom veleobrtu, u bojadisarstvu, za konzerviranje anatomskih preparata i za kondenzacije kod organskih sinteza. Cinkov sulfat $ZnSO_4$, biela galica, upotrebljava se u medicini (kod očnih upala) i za impregniranje drva. Cinkov sulfid ZnS dolazi u prirodi kao ruda sfalerit, a može se prirediti i umjetnim načinom iz cinka i sumpora. Neke vrste svietle u tami (fosforesciraju). Upotrebljava se u slikarstvu, jer ima liepu bielu boju.

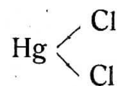
ŽIVA, Hg = 200,61

Nalaženje. Živa dolazi u prirodi vrlo malo u elementarnom stanju. Glavni joj je spoj rumenica ili cinabarit HgS. Glavna nalazišta rumenice su Almaden u Španiji, Idria i Monte Amiata u Italiji. Teksas u Americi.

Dobivanje. Živa se dobiva prženjem rumenice.

Svojstva i upotreba. Živa je jedina kovina, koja je tekuća kod obične temperature. Ne oksidira se na zraku. Vrlo je jak otrov, njene su pare otrovne. U spojevima ponaša se kao jednovalentna (merkuro-spojevi) i dvovalentna (merkuri-spojevi), na pr. merkuroklorid Hg_2Cl_2 i merkuriklorid $HgCl_2$. Međutim u merkuro-spojevima vezana su dva atoma jedan na drugi:





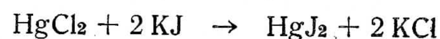
Živa se upotrebljava u različite svrhe: za punjenje barometara, termometara, živinih lučnih svjetiljaka, za pravljenje eksploziva fulminata, u medicini i t. d.

Kad se živa raztapa u hladnoj i razriedenoj dušičnoj kiselini, dobiva se merkuronitrat $Cu_2(NO_3)_2$, a kad se otapa u vrućoj i koncentriranoj dušičnoj kiselini, onda se dobiva merkurinitrat $Cu(NO_3)_2$.

Merkuroklorid, Hg_2Cl_2. Zove se kalomel, a upotrebljava se u medicini. Biela je tvar, koja se ne topi u vodi.

Merkuriklorid, HgCl. Zove se sublimat, vrlo jak otrov. Biela tvar, otapa se u vodi. Važno antiseptično sredstvo. 0,4 g je smrtna doza.

Nesslerov reagens. *P. 213.* U otopinu merkuriklorida metnemo malo kalijeva jodida. Nastaje crveni talog merkurijodida. Ako nalijemo sad malo više kalijeva jodida, otopi se talog. Stvorila se t. zv. kompleksna sol sastava $K_2[HgJ_4]$.



$$HgCl_2 + 2\,KJ \rightarrow HgJ_2 + 2\,KCl$$



$$HgJ_2 + 2\,KJ \rightarrow K_2[HgJ_4]$$

Ovakva otopina može poslužiti kao reagens na amoniak, kad joj se doda lužine. Zove se Nesslerov reagens. S amoniakom daje smeđi talog. Važan je kod iztraživanja pitke vode.

P. 214. U čašu destilirane vode metnemo malo amoniaka i Nesslerova reagensa. Nastaje žuta boja, zatim žuto-smeđa, a poslije nekog vremena iztaloži se smeđi talog.

Amalgani. Slitine sa živom zovu se amalgani i mnogo se upotrebljavaju. Amalgani bakra, cinka i kadmija upotrebljavaju se za plombiranje zubi. Kositreni amalgam služio je prije za pravljenje ogledala.

P. 215. U tarionicu metnemo malo staniola i žive i miešamo tučkom, načini se amalgam.

P. 216. U tarionicu metnemo malo praha elementarnog bakra, pokvasimo ga malo s H_2SO_4, dodamo žive i taremo, nastaje bakreni amalgam.

Vježbe: Gdje si sve vidio živu u upotrebi? 2. Izračunaj postotak Hg u HgS, $HgCl_2$ i Hg_2Cl_2.

OLOVO, Pb = 207,21

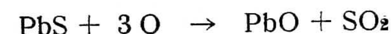
Nalaženje. Nalazi se u prirodi u spojevima, od kojih je najvažniji ruda galenit PbS. U galenitu često ima nešto srebra i zlata.

Dobivanje. Obično se dobiva iz galenita tako, da se galenit prži, te pri tom jedan dio galenita prieđe u sulfat, a drugi u oksid, a jedan dio

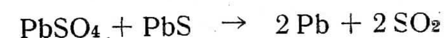
ostaje nepromienjen. Onda se temperatura povisi, zaprieči pristup zraka, pa nastali sulfat i oksid djeluju na nepretvoreni sulfid, i tako se dobije olovo:



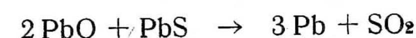
$$PbS + 4\,O \rightarrow PbSO_4$$



$$PbS + 3\,O \rightarrow PbO + SO_2$$



$$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2\,Pb + 2\,SO_2$$



$$2\,PbO + PbS \rightarrow 3\,Pb + SO_2$$

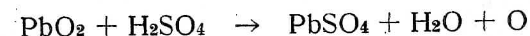
Svojstva. Olovo je modrikasto-sivo, na prerezu se sjaji, a na zraku se prevuče tankim slojem oksida, koji ga štiti od daljeg utjecaja. Mekano je i dade se noktom grebati. Na papiru ostavlja trag (olovka!). Raztapa se u HNO_3. Olovo je dvovalentno i četverovalentno.

Upotreba. Olovo se upotrebljava za vodovodne cievi, iako su olovne soli jako otrovne. U vodovodnim cievima se utjecajem tvrde vode doskora izluče kalcijeve soli, koje prieče dalje djelovanje vode na olovo. Upotrebljava se za oblaganje kabela, za olovne komore u fabrikaciji H_2SO_4, za akumulatore, za sačmu. Tiskarska slitina ima Pb, Sb, i Sn. Za lemljenje (lotanje) služi slitina od 60—80% Pb i jednakih dielova Sb i Sn.

Olovni oksid. *P. 217.* Talimo olovo u otvorenoj posudi. Nastaje žuta kožica na raztaljenom olovu. To je PbO, koji se pretvori u prašinu i poznat je pod imenom gleđa, a služi kao boja i za pocakljivanje (glazuriranje) glinene robe.

Olovni dioksid. PbO_2 je smeđi prah, koji služi kao oksidaciono sredstvo.

P. 218. Grijemo PbO_2 u kušalici s H_2SO_4. Nastaje kisik (trieska!) i bieli talog olovnog sulfata:

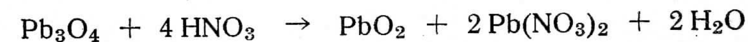


$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + O$$

Minij. Pb_3O_4 nastaje grijanjem PbO na zraku kod 500° C. To je crvena boja, koja se pomiešana s lanenim uljem upotrebljava najviše za premazivanje željeznih predmeta, da se sačuvaju od rđanja.

P. 219. Žarimo u kušalici malo minija. Razvija se kisik (trieska) i nastaje žuti PbO.

P. 220. U bočici grijemo minij s razr. HNO_3. Nastaje smeđi PbO_2, a olovni nitrat ostaje u otopini.



$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 \rightarrow PbO_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Olovni karbonat. $PbCO_3$ se u prirodi nalazi kao ceruzit. Bazični olovni karbonat $Pb(OH)_2 \cdot 2\,PbCO_3$ upotrebljava se kao biela slikarska boja pod imenom olovno bjelilo.

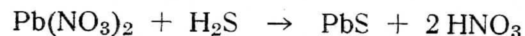
*

P. 221. Otopini olovnog nitrata dodamo otopine natrijeva karbonata, nastaje bieli talog olovnog karbonata.



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 + 2\,NaNO_3$$

P. 222. Otopini olovnog nitrata dodamo H_2S-vode, taloži se crni olovni sulfid.



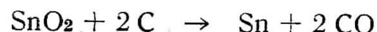
$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow PbS + 2\,HNO_3$$

Vježbe: 1. Gdje si sve vidio olovo u upotrebi? 2. Izračunaj postotak olova u PbO, PbO_2 i Pb_3O_4. 3. Gdje smo sve do sada spominjali olovo?

KOSITAR, Sn = 118,70

Nalaženje. U prirodi dolazi u glavnom kao ruda kasiterit SnO_2. Glavna nalazišta su u Englezkoj i na Malajskim otocima.

Dobivanje. Kasiterit se smrvi, očisti od primjesa, prži, da se ukloni As i S, koji izlaze kao oksidi, a zatim se reducira s ugljenom:



$$SnO_2 + 2\,C \rightarrow Sn + 2\,CO$$

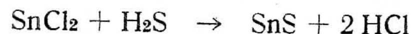
Svojstva. Kovina biela kao srebro, mekana, sjajna, dade se razvaljati u tanke listiće (staniol) Odporan je prema vlazi u zraku. Dvovalentan i četverovalentan je.

Upotreba. Prije se mnogo upotrebljavao za posuđe. Na predmetima od kositra javljaju se ponekad sive praškaste kvržice, koje se dalje šire pa se često čitav predmet pretvori u prašinu. To je t. zv. kositrena kuga, a zapravo je jedna modifikacija kositra. Željezni lim se očisti sa H_2SO_4 i umače u raztaljeni kositar, pa se dobije bieli lim. Mnogo se kositra upotrebljava za različite slitine.

Kositreni klorid. Stanoklorid $SnCl_2$ dobiva se otapanjem kositra u HCl.

P. 223. U kušalicu prelijemo Sn s konc. HCl i malo ugrijemo, nastaje vodik. Kapnemo par kapi nastale otopine na staklenu ploču, nastaju bieli ledci stanoklorida.

P. 224. Otopini $SnCl_2$ dodamo H_2S vode, nastaje smeđi talog stanosulfida:



$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS + 2\,HCl$$

Staniklorid. $SnCl_4$ dobiva se na veliko djelovanjem klora na odpatke bielog lima kao bezbojna tekućina, koja se puši na zraku. Upotrebljava se kod bojadisanja u tekstilnoj industriji.

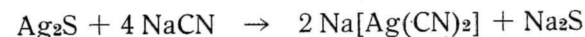
Stanisulfid. SnS_2 se dobiva žarenjem Sn sa S i NH_4Cl. To su listići zlatno-žute boje i upotrebljavaju se za »pozlaćivanje« okvira i sl. (musivno zlato).

Vježbe: 1. Napiši strukturne formule $SnCl_2$ i $SnCl_4$. 2. Jesi li vidio, kako se vrši lemljenje (»lotanje«)?

SREBRO, Ag = 107,880

Nalaženje. Nalazi se i kao elementarno srebro i u obliku spojeva, kao argentit Ag_2S pomiešan s galenitom PbS, pirargirit Ag_3SbS_3, proustit Ag_3AsS_3. Glavna su nalazišta: Ural, Kalifornija, Nevada, Meksiko, Peru, Chile i Norvežka.

Dobivanje. Iz Ag_2S dobiva se srebro tako, da se ekstrahira vodenom otopinom natrijeva cianida. Srebro se spaja u kompleksni spoj. Iz te otopine dobiva se srebro elektrolizom:



$$Ag_2S + 4\,NaCN \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

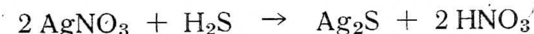
Svojstva i upotreba. Sjajna biela kovina, dade se kovati i raztezati. Dobro vodi toplinu i elektricitet. Zrak i voda ne utječu na srebro, ali dužim stajanjem prevuče se srebro tankim slojem sulfida, jer u zraku ima H_2S. U spojevima je jednovalentan. Upotrebljava se za nakit, novac (legirano) i za posrebrivanje. Koloidno srebro upotrebljava se u medicini. Zrcala se prave danas tako, da se na staklu izluči srebro redukcijom amoniakalne otopine srebrnog nitrata. Srebro se otapa u dušičnoj kiselini.

P. 225. Komadić srebrnog lima prelijemo u kušalici dušičnom kiselinom. Treba samo malo zagrijati, a onda reakcija dalje ide. Nastaje srebrni nitrat $OgNO_3$.

P. 226. Na srebrnu limenu pločicu kapnemo kap H_2S-vode. Nastaje crna mrlja srebrnog sulfida Ag_2S.

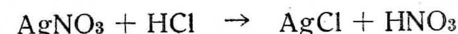
Srebrni nitrat, $AgNO_3$. Zove se lapis infernalis i služi u medicini. Koža pocrni od njega, jer se izlučuje srebro. Upotrebljava se još u fotografiji i kod posrebrivanja.

P. 227. U otopinu srebrnog nitrata nalijemo sumporovodične vode, nastaje crni talog srebrnog sulfida:



$$2\,AgNO_3 + H_2S \rightarrow Ag_2S + 2\,HNO_3$$

P. 228. U otopinu srebrnog nitrata nalijemo malo solne kiseline. Nastaje bieli talog srebrnog klorida, koji na svietlu potamnjuje. Taj se talog otapa u amoniaku:



$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$$

P. 229. Srebrnom kloridu dodamo malo otopine natrijeva tiosulfata, pa se otopi.

P. 230. U otopinu srebrnog nitrata nalijemo otopine kalijeva bromida, nastaje žućkast talog srebrnog bromida AgBr osjetljivog na svietlo.

P. 231. U otopinu srebrnog nitrata nalijemo otopine kalijeva jodida. Nastaje žuti talog srebrnog jodida AgJ. I on je osjetljiv na svietlo. Srebrni halogenidi razpadaju se utjecajem svietla, pa se zato upotrebljavaju u fotografiji.

Fotografija. Postupak kod fotografiranja dielimo na dva glavna diela: 1.) priređivanje negativa i 2.) priređivanje pozitivne slike. 1.) Za negativ uzima se staklena ploča (ili film), na kojoj je navlaka želatine sa suspendiranim AgBr. Ta se ploča meće u fotografski aparat i osvietli. To je ekspozicija. Na osvietljenim mjestima reducira se AgBr u elementarno Ag, koje adsorbira u koloidnom obliku onaj još nepromienjeni AgBr. Oslobođeni brom veže na sebe želatina. Slika se na ploči još ne vidi, ona je latentna. Sad se mora latentna slika razviti, zato se meće u razvijač. To su otopine hidrokinona, pirogalola, »rodinala« i t. d. Razvijanje se vrši u tamnoj sobi uz sasvim slabu crvenu svjetlost. U razvijačima se nastavi izlučivanje srebra na onim mjestima, gdje je bilo započelo. Na ploči se pokažu tamna mjesta od izlučena srebra na onim dielovima, gdje je djelovala svjetlost. Na nepromienjeni AgBr razvijači ne djeluju. Sad treba odstraniti taj nepromienjeni AgBr t. zv. fiksiranjem. Ploča se opere u vodi i metne u otopinu natrijeva tiosulfata $Na_2S_2O_3$. U njemu se AgBr otopi u obliku kompleksne soli $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$. Na takvoj ploči su tamna ona mjesta, koja su na predmetu bila biela, a svietla su ona mjesta, koja su na predmetu bila tamna. Sad se može ploča iznieti na svjetlost. 2.) Od negativa pravi se pozitivna slika tako, da se negativ metne na papir, koji je prevučen sličnom smjesom kao i ploča, i izloži djelovanju svietla. To je t. zv. kopiranje. Isti proces kao prije, samo sad je kroz tamnija mjesta ploče prodrlo manje svjetlosti, a kroz svietla mjesta više, pa dobivamo pravu sliku ili pozitiv. Da slika ostane na svjetlosti stalna, mora se opet fiksiranjem ukloniti AgBr, a da dobije ljepšu boju, meće se u različite otopine zlatnih ili platinskih soli. To je t. zv. toniranje.

Vježbe: 1. Izračunaj postotak Ag u Ag_2S, AgCl, AgBr, AgJ i $AgNO_3$. 2. Koje su znamenite svjetske marke fotografskih aparata?

ZLATO, Au = 197,2

Nalaženje. U prirodi se nalazi većinom samorodno, a riedko u spojevima s telurom, živom i srebrom. Najviše se zlata dobiva u Transvalu i Kanadi, a ima ga dosta u Australiji, Novoj Zelandiji i Sibiru.

Dobivanje. Prije se dobivalo zlato izpiranjem i amalgamiranjem, a danas se izcprljuje iz ruda s kalijevim cianidom, pa se dobije kao kompleksni kalijev zlatni cianid, koji se podvrgne elektrolizi.

Svojstva. Žute boje sjajna kovina, ne mienja se na zraku. Lako se razteže u vrlo tanke listiće i žice. Otapa se samo u zlatotopci. U spojevima je jednovalentan (auro-) i trovalentan (auri-spojevi). Mekano je, specifična težina 19,3. Talište 1060 C.

Upotreba. Čisto zlato se slabo upotrebljava, jer je mekano, nego se legira s bakrom i srebrom. Čisto zlato ima 24 karata. 18 karatno zlato ima $\frac{3}{4}$ zlata, a $\frac{1}{4}$ drugih kovina. Zlato se upotrebljava za novac, uresne predmete, nakit, u zubarstvu, za pozlaćivanje. U medicini se upotrebljava koloidno zlato.

Spojevi. Auriklorid $AuCl_3$ postaje prevođenjem klora kod 180^0 preko listića zlata. Žuto-smeđi ledci. Auroklorid AuCl postaje kad se $AuCl_3$ grije kod 185^0 u struji CO_2. Zućkast prašak. Otapanjem zlata u zlatotopci nastaje auriklovodična kiselina $H[AuCl_4]$ crvenkasto-žute boje, topiva u vodi, alkoholu i eteru.

Vježbe: 1. Napiši strukturnu formulu $AuCl_3$. 2. Izračunaj postotak zlata u 14-karatnom zlatu.

PLATINA, Pt = 195,23

Nalaženje. Nalazi se u prirodi samorodna u t. zv. platinskoj rudači, u kojoj ima platini srodnih počela: rutenija Ru, rodija Rh, paladija Pd, osmija Os, iridija, ali i Au, Ag, Cu i t. d. Glavno nalazište je Ural u Rusiji, ali ima je i u Americi, Australiji i Južnoj Africi,

Dobivanje. Dobiva se iz platinske rudače otapanjem u zlatotopci, izparivanjem te otopine do suha, ponovnim otapanjem u zakiseljenoj vodi i dodavanjem NH_4Cl, pa se iztaloži spoj sastava NH_4PtCl_6. Taj se žari i dobije se crno-siva Pt-spužva, koju tale u električnim pećima.

Svojstva. Sivo-biela kovina, čvrsta, dade se savijati, mekana je. Specifična težina 21,4, talište 1770^0 C. Otapa se u zlatotopci, ali je nagrizaju i lužine, alkalni sulfidi, nitrati, sulfati, fosfor, cianidi i dr. U spojevima je dvovalentna (plato-) i četverovalentna (plati-spojevi).

Upotreba. Upotrebljava se u laboratorijima za različito posuđe i u industriji, u zubarstvu, u elektrotehnici. Mnogo se upotrebljava kao katalizator u obliku crnog praha i spužve.

Platinske kovine. Ru, Rh, Pd, Os i Ir, koji se nalaze u platinskoj rudači, čine t. zv. platinske kovine. Sve su slične, obično su četverovalentne, no mogu biti i dvovalentne i osmerovalentne.

Vježbe: 1. Gdje smo sve do sada upotrebljavali platinu? 2. Pogledaj u tablici počela atomne težine platinskih kovina.

KOVINE RIEDKIH ZEMALJA

Nalaženje i dobivanje. Riedkim zemljama nazivaju se oksidi počela lantana, cerija, prazeodima, neodima, ilinija, samarija, europija, gadolinija, terbija, disprozija, holmija, erbija, tulija, iterbija i kasiopija. Te »riedke zemlje« i nisu tako riedke, jer su dosta razširene. Glavne rude su cerit, monacit i gadolinit, kojih ima naročito na Skandinavskom poluotoku, u Sjedinjenim Državama i u Braziliji. Odjeljivanje riedkih zemalja, i dobivanje tih počela dosta je težko; prije se vršilo po metodi njemačkog kemičara Carla Auera Welsbacha (1886.—1929.) frakcioniranom kristali-

zacijom njihovih nitrata, a u novije vrieme pretvarajući ih u organske soli. U čistom stanju dobivaju se te kovine elektrolizom raztaljenih klorida.

Svojstva i upotreba. To su izrazite kovine, koje imaju velik afinitet prema kisiku. U spojevima su gotovo uviek trovalentne; samarij, europij i iterbij mogu biti i dvovalentni, a cerij trovalentan i četverovalentan. Smjesa torijeva i cerijeva nitrata upotrebljava se za fabrikaciju t. zv. Auerovih mrežica, koje služe u svjetiljkama s razsvjetnim plinom(vidi poglavlje o razsvjetnom plinu!). Auerova kovina je slitina željeza s cerijem, koja se upotrebljava kao kresivo za upaljače. Mnoge soli kovina riedkih zemalja upotrebljavaju se u medicini i u bojadisartsvu.

POREĐAJ POČELA I NJIHOVA GRAĐA

Prirodni sustav počela. Svaka znanost nastoji, da uredi i spoji u neku preglednu cjelinu svoju građu. Pojedinosti moraju biti povezane u nekom promišljenom redu. Takva organska cjelina, u kojoj je material sređen, zove se sustav ili sistem.

God. 1815. postavio je englezki liečnik William Prout (1785.—1850.) hipotezu, da se atomi svih počela sastoje zapravo od atoma vodika, jer su atomne težine cieli brojevi. Male razlike od cielih brojeva svodio je na pogrješke kod mjerenja. Ali poslije su točna iztraživanja pokazala, da atomne težine ipak nisu cieli brojevi, pa je ta hipoteza bila zabačena. U 19. stoljeću vidjeli su neki kemičari i stanovitu pravilnost međusobno sličnih počela. Sjetimo se samo, kako se iztiče međusobna sličnost halogenih počela, alkalnih kovina i plemenitih plinova! Englezki kemičar Newlands je 1864. poredao laka počela po atomnoj težini i opazio, da osmo počelo ima jednaka svojstva kao prvo.

Ali pravilnost, koja bi obuhvatila sva počela, uvidio je tek ruski kemičar Dimitrije Ivanović Mendeljejev (1834.—1907.), kad je sve do onda poznata počela poredao u red, u kojem su išli po sve većim atomnim težinama. U isto vrieme (1869.) učinio je to i njemački kemičar Lothar Meyer (1830.—1895.), ali on nije iz toga izvodio tako dalekosežne zaključke kao Mendeljejev. Mendeljejev je svoju tablicu počela mienjao, ona se je mienjala i poslije, a danas ima više oblika te tablice. U našoj tablici (vidi tablicu!) poredana su počela u osam vodoravnih perioda i u devet uzpravnih skupina (grupa), a počela su označena rednim brojevima. Kod 58. počela dolazi mala nepravilnost, to su t. zv. metali riedkih zemalja, počela, koja sva spadaju na jedno mjesto u toj tablici, zato je to posebno označeno. Pojedine skupine diele se na podskupine, koje su označene sa a i b.

U prvoj skupini su najjača elektropozitivna počela, a dalje na desno pada elektropozitivnost. Od četvrte skupine iztiče se kiselinski karakter počela; najelektronegativniji su članovi u sedmoj skupini. Ako idemo odozgor prema dolje, javlja se ista pravilnost, na pr. u prvoj skupini su najelektronegativnija počela u gornjim periodama, a dolje niže pada elektronegativnost. Tako na pr. u sedmoj skupini pada elektronegativnost: fluor jedva čini spoj s kisikom kao elektronegativnim počelom, a jod

daje već čvrst spoj J_2O_7. Povučemo li pravac od bora do joda, možemo odieliti nekovine od kovina. Ako u tablici idemo od lieva na desno opaža se pravilnost rastenja valencije prema vodiku, halogenim počelima i prema kisiku.

Ovakve i mnoge druge pravilnosti uvidio je Mendeljev, pa je izrekao zakon: Svojstva počela periodske su funkcije njihovih atomnih težina. Kako svako počelo ima svoje određeno mjesto u tom sustavu prema svojoj atomnoj težini, to je taj sustav nazvan prirodnim sustavom počela. Tako preglednog sustava nema ni jedna prirodna znanost.

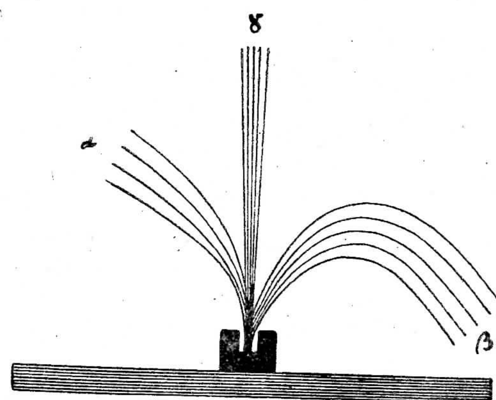
Kad je Mendeljejev izradio svoj sustav, bilo je poznato samo oko 60 počela. Mnogim počelima bila je poznata samo ekvivalentna težina, a ne atomna. Mendeljejev je i za takva počela našao pravo mjesto u svom sustavu, kako se to kasnije pokazalo. On je predvidio i prazna mjesta u svom sustavu za nepoznata počela, pa je čak izračunao i kakva će svojstva imati ta počela. Današnji germanij nije bio poznat, a on ga je predvidio i dao mu ime ekasilicij (eka znači u sanskrtu jedan). Izračunao mu je atomnu težinu uzevši aritmetičku sredinu at. tež. počela Si, Sn, Se, Zn. Isto tako je uradio i s počelima skandijem (ekaborom) i galijem (ekaluminijem). 1875. je francuzki kemičar Lecoq de Boisbaudran (1828.—1912.) odkrio galij, čija svojstva su se podudarala sa svojstvima, koja je Mendeljejev predvidio za ekaaluminij. Isto je tako bilo i sa skandijem, koji su odkrili švedski kemičari Nilson i Cleve 1879., i s germanijem, koji je 1886. odkrio njemački kemičar Clemens Winkler. U ovoj tablici su vriednosti, koje je Mendeljejev proračunao, u gornjem redu, a u donjem su vriednosti, koje je Winkler izmjerio kod germanija i njegovih spojeva.

At. tež.	Spec. tež.	Spec. težina dioksida	Spec. tež. tetrafluorida
72,9	5,5	4,7	1,9
72,5	5,47	4,7	1,89

Radij. Francuzki fizičar Henry Becquerel (1852.—1908.) našao je god. 1896, da jedan spoj najtežeg počela urana, kalijev uranilni sulfat, djeluje na fotografsku ploču i kroz crni papir i kroz tanki kovinski lim. Opazio je, da uranove soli fluoresciraju i da se negativno nabijeni elektroskop izpražnjuje u blizini uranovih soli. Iz urana izlaze dakle neke zrake, koje ioniziraju zrak. To svojstvo, da izlaze zrake, nazvano je radioaktivnost.

Marija Curie, rođ. Sklodowska (1867.—1934.), našla je, da ruda uraninit ili uranov smolinac ima veću radioaktivnost od čistog urana, pa je zaključila, da u toj rudi mora biti još neko jače radioaktivno počelo. U zajednici sa svojim mužem Pierreom Curiem iztraživala je uraninit. God. 1898. pronašli su, da u uraninitu ima malih količina počela, koje je nazvano radijem. Vremenom se našao cieli niz radioaktivnih počela.

Opaženo je, da su zračenja kod različitih radioaktivnih počela različita. Kad se posudica od olova, koja je gore otvorena i u kojoj se nalazi radijev preparat, metne u magnetsko polje, onda se jedna vrsta zraka odklanja malo na jednu stranu, druga jako na drugu, a treća se ne odklanja (sl. 103.). Prve zrake nazvane su **α-zrakama (alfa), druge β-zrakama** (beta), a treće γ-zrakama (gama). Iz smjera odklanjanja ustanovljeno je, da se α-zrake sastoje iz pozitivno električno nabijenih tvarnih čestica i da su slične kanalnim zrakama. To su helijevi atomi, koji imaju dva pozitivna naboja. Brzina širenja α-zraka je oko 15000 km u sekundi. Ploča od aluminija debljine 0,1 mm zaustavlja te zrake. Budući da se β-zrake odklanjaju na drugu stranu, one su negativno električno nabijene. Slične su katodnim zrakama, pa se zaključilo, da su i β-zrake roj elektrona, t. j. najmanjih čestica elektriciteta. One se šire mnogo većom brzinom, koja u nekim prilikama može doseći brzinu svjetlosti, a prolaze



Sl. 103. *Radijeve zrake*

puno dalje kroz zrak i kroz kovinske pločice. Masa elektrona je $\frac{1}{1840}$ mase vodikovog atoma, a naboj $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ coulomba. Najprodornije su γ-zrake, koje su slične Röntgenovim zrakama, ali su od njih prodornije. Prodiru lako kroz zrak i kroz tanke kovinske ploče. Zaustavlja ih tek deblja olovna ploča. Nemaju mase ni električnog naboja i zato ih magnetsko polje ne odklanja, a nastaju kao posljedica djelovanja β-zraka.

Radijeve zrake izazivaju različite promjene. Padnu li u tami na pločicu od cinkova sulfida (sfalerita), pojavljuju se iskrice; to je t. zv. scintilacija. Mnoge tvari fluoresciraju, ako ima u njima makar samo vrlo malo radijevih preparata. Takve tvari upotrebljavaju se za premazivanje brojaka na urama, pa onda u mraku svietle. Na fotografsku ploču djeluju radijeve zrake kroz dosta debeli crni papir. Kisik pretvaraju te zrake u ozon, vodu razstavljaju na počela, djeluju i na kovine, razaraju organske tvari, ubijaju klice sjemenja i zeleno lišće, razaraju bolestno tkivo kod bolesti raka. Zato se i upotrebljavaju za liečenje raka, ali su opasnije od Röntgenskih zraka. Za liečenje se uzima radijev sulfat zatvoren u tankim cjevčicama od slitine platine i iridija. Glavna nalazišta radijevih ruda su Joachimstal, Kongo i Kanada.

Pretvaranje počela. Proučavajući radioaktivne pojave opazilo se, da jakost zračenja opada s vremenom. To je znak, da se ta počela troše. *Vrieme razpolovljenja* nekog radioaktivnog počela je ono vrieme, u kojem se broj atoma toga počela smanji na polovicu početnoga broja. Razpadanjem radija nastaju dva nova počela: helij i niton (radijeva emanacija ili radon), oba plinovita. Tako nastaju nova počela i razpadanjem drugih radioaktivnih počela. To pretvaranje se zove *transmutacija*. Vrieme razpolovljenja za radij je 1580 godina.

Daljim iztraživanjem nađeno je, da se i emanacija razpada dalje na čitav niz počela, a i sam radij da je nastao iz urana.

Danas poznamo tri takva niza razpadanja, u kojima se počela s najvećim atomnim težinama razpadaju u čitav niz radioaktivnih počela, dok ne prieđu u stabilno počelo. To su uran-radijev, aktinijev i torijev red.

URAN-RADIJEV RED

Počelo	Znak	At. tež.	Red. br.	Vrsta zraka	Vrieme razpol.	Nastaje
Uran	U	238	92	α	$4{,}5 \cdot 10^9$ god.	$U X_1$
Uran X_1	$U X_1$	234	90	β	24,5 dana	$U X_2$ U Z
Uran X_2	$U X_2$	234	91	β	1,14 min.	U II
Uran Z	U Z	234	91	β	6,7 sati	U II
Uran II	U II	234	92	α	10^6 god.	Io
Ionij	Io	230	90	α	76000 god.	Ra
Radij	Ra	226	88	α	1580 god.	Rn
Radon	Rn	222	86	α	3,825 dana	Ra A
Radij A	Ra A	218	84	α	3,05 min.	Ra B
Radij B	Ra B	214	82	β	26,8 min.	Ra C
Radij C	Ra C	214	83	β α	19,7 min.	Ra C' Ra C''
Radij C'	Ra C'	214	84	α	10^{-6} sek.	Ra D
Radij C''	Ra C''	210	81	β	1,32 min.	Ra D
Radij D	Ra D	210	82	β	25 god.	Ra E
Radij E	Ra E	210	83	β	5 dana	Po
Polonij	Po	210	84	α	136,3 dana	Pb (206)

Izotopi. Razpadanje uran-radijeva niza završava se stvaranjem neaktivnog olova s atomnom težinom 206; aktinijev red se završava s Pb (207), a torijev sa Pb (208); sva tri s olovom, ali to olovo ima različitu atomnu težinu, dok su im inače kemijska svojstva jednaka. Kod radioaktivnog razpadanja nastaje mnogo takvih počela. Oni se zovu i z o t o p i, jer spadaju na isto mjesto u periodskom sustavu (grč. isos = jednak, topos = mjesto).

Iz tablice vidimo, da svako počelo izašiljući α-zrake gubi četiri jedinice od svoje atomne težine i dolazi u periodskom sustavu u skupinu za dva broja nižu, t. j. spušta se za dvie grupe nalievo u vodoravnom nizu; izašiljući β-zrake diže se novo nastalo počelo za jednu skupinu više, t. j. za jednu skupinu nadesno u vodoravnom nizu. Tako nastaje dosta izotopa. Kasnije su nađeni izotopi kod gotovo svih počela. Ima samo malo počela, kod kojih još nisu pronađeni izotopi.

Obično olovo Pb (207,2) je smjesa dvaju izotopa: Pb (206) i Pb (208). I obični klor Cl (35,5) je smjesa dvaju izotopa: Cl (35) i Cl (37), koji se odnose kao 3 : 1 pa daju Cl s atomnom težinom 35,5. Tako vidimo, da su atomne težine aritmetičke sredine smjesa izotopa jednog počela. H. C. Urey našao je godine 1932. izotop vodika, koji ima atomnu težinu 2. Prozvan je deuterij: D (2). Spoj toga izotopa i kisika (deuterijev oksid) zove se t e ž k a v o d a: D_2O i ima molekularnu težinu 20. Utezni odnos vodika i kisika u njemu je 2 : 8. Težka se voda može dobiti frakcionom destilacijom iz obične vode. Iz 20 l dobije se 0,12 ccm težke vode. U težkoj vodi uginu neki sitni organizmi. Ona ima ledište kod $+3{,}8^0$ C, vrelište kod $101{,}42^0$ C, a najveću gustoću kod $11{,}6^0$ C. Poslije je nađen i treći izotop vodika tricij: T (3).

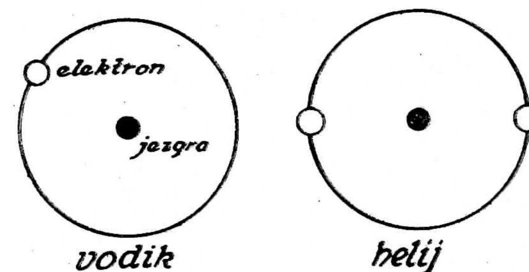
Građa atoma. Za radioaktivno razpadanje vrlo je karakteristično, da ono ne ovisi o vanjskim uvjetima, nego da se ono vrši samo od sebe, spontano. Tako se sada promienilo naše mišljenje o biti tvari. Atomi nisu više nedjeljivi. Dobili smo sada dublji uvid u strukturu atoma, a ujedno je dokazano i stvarno postojanje atoma i molekula.

Američki fizičar C. T. R. Wilson puštao je α-čestice u komoru, u kojoj je bio zrak prezasićen vodenim parama. α-čestice su na svom putu uzrokovale kondenzaciju sitnih kapljica magle, pa se to moglo fotografirati.

Na različite načine uspjelo je odrediti, da u jednom molu bilo kojeg plina ima uviek $6 \cdot 10^{23}$ molekula. To je t. zv. Avogadrov broj. Američki fizičar R. A. Milikan uspio je da eksperimentalno dokaže stvarno postojanje elektrona.

God. 1911. postavio je englezki fizičar Ernst Rutherford svoj uzorak (model) atoma. Po njemu se na pr. vodikov atom sastoji od pozitivno nabijene jezgre, u kojoj je sabrana gotovo sva atomova masa i koja ima promjer 10^{-12} cm, a promjer atoma je 10^{-8} cm i tu se nalazi na kraju elektron, koji ima promjer 10^{-13} cm. Proučavajući zakonitosti, koje se pokazuju kod spektara (a poslije i Röntgenskih spektara) pojedinih počela, promienio je god. 1913. danski iztraživač Niels Bohr taj model u toliko, što je uzeo, da se elektron okreće oko jezgre kao planet oko sunca

(sl. 104.). Kod ostalih počela uzima se, da ima toliko elektrona, koliki je redni broj elementa. Isto toliko ima pozitivnih naboja jezgra. Jezgra vodikova zove se proton. Ona ima jedan pozitivni naboj. Relativna težina protona je 1,0076, a elektrona 0,00055; vodika 1,0081.



Sl. 104. *Građa atoma*

God. 1932. našao je I. Chadwick neutralne čestice, neutrone (n), težine 1,0090, pa se uzelo, da su jezgre atoma pojedinih počela sastavljene od pozitivno nabijenih protona i neutralnih neutrona.

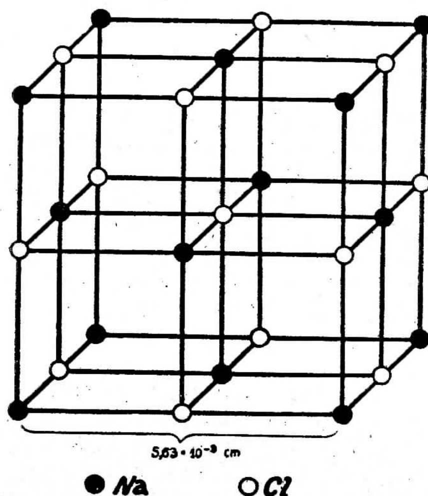
Redni broj	9	11	13	15
Počelo	fluor	natrij	aluminij	fosfor
Broj protona	9	11	13	15
Broj neutrona	10	12	14	16
At. težina (protoni + neutroni)	10	23	27	31

Jezgra deuterija sastoji se od jednog protona i jednog neutrona. Za elektrone se uzima, da sačinjavaju kao nekakve ljuske oko jezgre. Našlo se, da se kod helija oba elektrona gibaju u istoj udaljenosti od jezgre; kod litija 2 u istoj, a treći u većoj udaljenosti; kod sliedećih počela dolaze redom svi elektroni u tu udaljenost, dok ih konačno kod neona ne bude 8. Kod natrija nastaje nova ljuska, treća udaljenost i u njoj jedan elektron. I tako redom, dok se kod argona opet ne nađe 8 elektrona u toj vanjskoj ljusci. Kod kalija počinje četvrta ljuska i tako redom. Ljuske se označuju slovima K, L, M, N.

Iz tablice vidimo, u kakvoj su vezi prirodni sustav počela i elektronske ljuske. Počela s jednim elektronom u vanjskoj ljusci su jednovalentna (Li, Na, K), a dva elektrona dvovalentna (Be, Mg, Ca) i t. d. Plemeniti plinovi su neutralni. Zato, kad u K- ljusci ima 2 elektrona, a u M- ljusci i N- ljusci po 8, to onda predstavlja osobitu stabilnost. Kod viših perioda malo je stvar složenija.

Redni broj i počelo		Broj elektrona u ljuskama K	L	M	Redni broj i počelo		Broj elektrona u ljuskama K	L	M	N
1	H	1			19	K	2	8	8	1
2	He	2			20	Ca	2	8	8	2
3	Li	2	1		21	Sc	2	8	9	2
4	Be	2	2		22	Ti	2	8	10	2
5	B	2	3		23	V	2	8	11	2
6	C	2	4		24	Cr	2	8	13	1
7	N	2	5		25	Mn	2	8	13	2
8	O	2	6		26	Fe	2	8	14	2
9	F	2	7		27	Co	2	8	15	2
10	Ne	2	8		28	Ni	2	8	16	2
11	Na	2	8	1	29	Cu	2	8	18	1
12	Mg	2	8	2	30	Zn	2	8	18	2
13	Al	2	8	3	31	Ga	2	8	18	3
14	Si	2	8	4	32	Ge	2	8	18	4
15	P	2	8	5	33	As	2	8	18	5
16	S	2	8	6	34	Se	2	8	18	6
17	Cl	2	8	7	35	Br	2	8	18	7
18	Ar	2	8	8	36	Kr	2	8	18	8

Njemački fizičar M. Laue god. 1914. puštao je Röntgenske zrake kroz tanke ledčane pločice na fotografsku ploču, pa je dobio skup pravilno razvrstanih točkica. Iz toga se zaključuje, da su Röntgeske zrake



Sl. 105. *Ledčana mrežica natrijeva klorida*

valovito gibanje i da su atomi u ledcima pravilno poredani u t. zv. ledčane mrežice (sl. 105.). Poslije se to iztraživanje usavršilo, pa se mjesto pločica uzima ledčani prah, a dobivaju se Röntgenovi spektri za različite tvari.

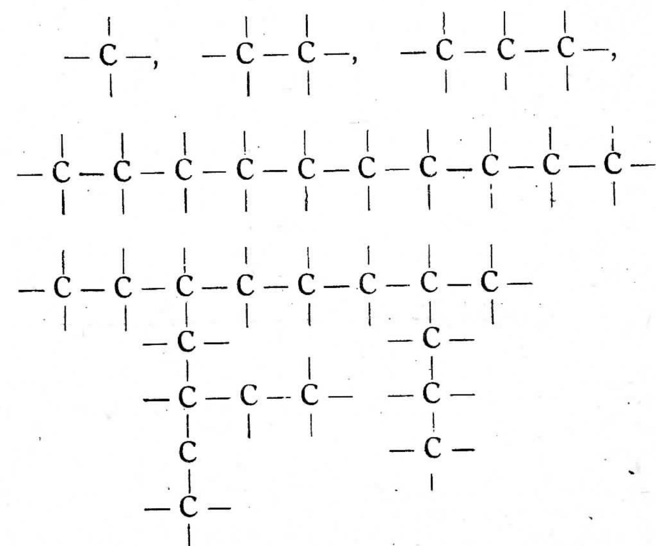
Godine 1933. pronašli su Anderson, Blacketh i Occhialini pozitivne elektrone, t. zv. pozitrone (e^+) iste težine kao negativni elektroni. Misli se, da su protoni sastavljeni od neutrona i pozitrona.

Još je god. 1919. E. Rutherford bombardiranjem dušika α-zrakama dobio vodik. Godine 1934. su F. Jolliot i njegova supruga Irena Curie bombardirali aluminij α-zrakama, pa su dobili neutron i jedan radioktivni izotop fosfora, koji se razpada u pozitron i u izotop silicija. To je t. zv. umjetna radioaktivnost, koja se od prirodne razlikuje po tome, što daje pozitrone.

Vježbe: 1. Pogledaj u prirodnom sustavu počela, kako se pravilno mienjaju svojstva počela. 2. Pogledaj, kakva je građa njihovih atoma.

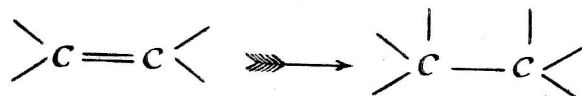
ORGANSKA KEMIJA

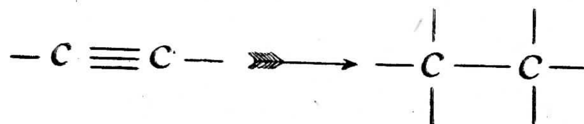
Vezivanje ugljikovih atoma. Zbog jednog sobitog svojstva ugljikova atoma omogućeno je stvaranje bezbrojnih organskih spojeva. Sami ugljikovi atomi se međusobno lako povezuju jedan na drugi u molekulu, a preostale valencije mogu se onda vezati atomi drugih počela. U jednoj vrsti spojeva vežu se ugljikovi atomi međusobno u normalne ili razgranjene lance:



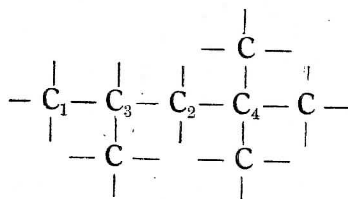
Takvi se spojevi zovu l a n č a s t i ili a c i k l i č k i. Spojevi, kod kojih su ugljikovi atomi međusobno vezani uviek samo s jednom valencijom, zovu se z a s i ć e n i spojevi. No ima i takvih spojeva, kod kojih su na jednom

ili više mjesta ugljikovi atomi međusobno vezani s dvie ili tri valencije. Takvi se spojevi zovu n e z a s i ć e n i, jer te dvostruke ili trostruke veze nisu postojane. Na takav spoj se može djelovati različitim reagensima, pa se te dvostruke ili trostruke veze razkinu i onda ima u molekuli slobodnih valencija, na koje se mogu nadovezati atomi različitih počela.

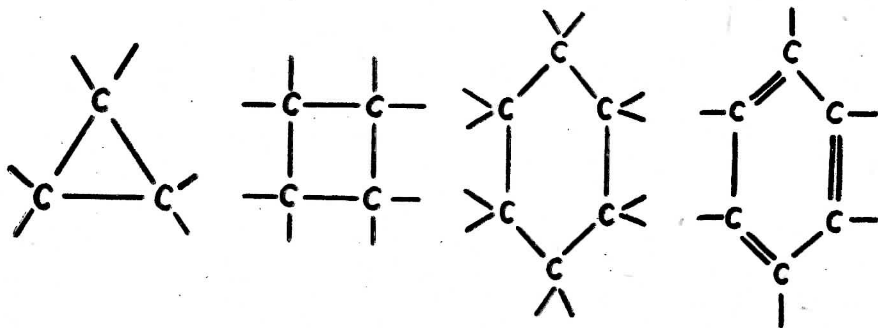




Ugljikov atom, koji je vezan na samo jedan drugi ugljikov atom, zove se p r i m a r n i ugljikov atom; vezan na dva druga zove se s e k u n d a r n i; vezan na tri druga zove se t e r c i a r n i; vezan na četiri druga zove se k v a r t e r n i.



U drugoj vrsti spojeva vezani su ugljikovi atomi međusobno u obliku prstena. To su p r s t e n a s t i ili c i k l i č k i s p o j e v i.



Sastav i analiza organskih spojeva. U organskim spojevima ne dolazi mnogo počela. U najvećem broju organskih spojeva ima ugljika, vodika, kisika i dušika. Rjeđi su spojevi s halogenim počelima, sumporom, fosforom, a još rjeđi sa željezom, magnezijem i ostalim počelima.

Većina organskih spojeva lako izgara, pa se često kod toga izlučuju ugalj i voda, po čemu se onda može zaključiti, da je u tom spoju ugljik i vodik. Često se organskom spoju doda bakreni oksid (CuO), pa se pomoću kisika iz tog oksida oksidira ugljik iz organskog spoja na CO_2, a vodik na H_2O.

P. 232. Zapalimo alkohol i iznad plamena metnemo suhi lievak, orosi se kapljicama vode.

P. 233. Iznad plamena alkohola metnemo lievak, koji je iznutra nakvašen vapnenom vodom; ta se voda zamuti od CO_2.

P. 234. U težko taljivu kušalicu metnemo smjesu jednakih količina (na vrh noža!) šećera i praškastog bakrenog oksida, pa žarimo. Na hladnijim mjestima kušalice uhvate se kapljice vode. Uzmemo stakleni stapić, namočimo ga u vapnenu ili baritnu vodu $[Ba(OH)_2]$ i unesemo u kušalicu. Kapljica se na štapiću zamuti.

Neki organski dušikovi spojevi izgaraju razvijajući pare NO_2. Kod toga se osjeća karakteristični miris na izgorjele vlasi. Mnogi takvi spojevi izlučuju dušik u obliku amoniaka, kad se griju s natronskim vapnom, t. j. smjesom NaOH i CaO. Dušikovi spojevi dadu se grijanjem s K ili Na prevesti u t. zv. cianide, a ovi daju karakterističnu reakciju sa željeznim spojevima. Nastaje modri talog berlinskog modrila, feriferocianida: $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (vidi poglavlje o cianidima).

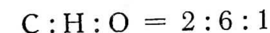
P. 235. Uzme se na vrh noža karbamida (mokraćevine) i komadić sasvim čistog elementarnog kalija i metne u cjevčicu za žarenje. Žari se do crvenog žara i još užarenu cjevčicu baci u čašu, u kojoj ima 15 do 20 ccm vode (oprez!). Otopina se odfiltrira od stakla i ostalog, pa joj se doda par kapi svježe priređene otopine ferosulfata i prokuha neko vrieme. Zatim se doda 1 ili 2 kapi otopine feriklorida i toliko H_2SO_4, da otopina bude kisela (lakmus-papir!). Nastaje talog berlinskog modrila.

Za dokazivanje sumpora, fosfora i halogenih počela najprije se spoj pali uz dodatak Na_2CO_3, a nastali sulfati, fosfati i halogenidi dokazuju se reakcijama, koje su za njih karakteristične. Za dokazivanje Cl i Br može još poslužiti svojstvo bakrenih halogenida, da bojadišu plamen zeleno.

P. 236. Bakrenu žicu žarimo u plamenu dotle, dok plamen ne bude više obojen. Umočemo tu žicu u kloroform i metnemo u plamen, pa se plamen oboji zeleno.

Za kvalitativno dokazivanje kisika nema nikakve metode. On se pronalazi tek poslije kvantitativne analize. Kvantitativna organska analiza služi se naročitim sredstvima.

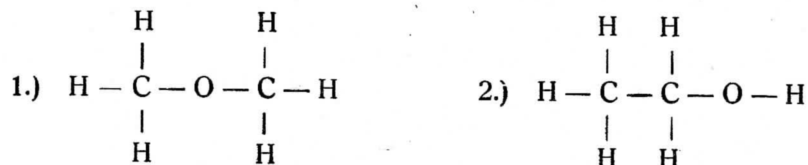
Određivanje empirijske formule. Kad se sazna postotni sastav nekog organskog spoja, ne može mu se još odrediti empirijska formula. Na pr. etilalkohol se sastoji iz ugljika, vodika i kisika, koji stoje u ovom utežnom odnosu:



$$C:H:O = 2:6:1$$

Iz ovoga sliedi, da empirijska formula etilalkohola može biti C_2H_6O ili kojigod višekratnik te formule (na pr. $C_4H_{12}O_2$ i t. d.). Sad se mora još odrediti i molekularna težina etilalkohola. Ona je 46, pa je empirijska formula etilalkohola C_2H_6O $(2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16)$. E m p i r i j s k a f o r m u l a o d r e đ u j e s e i z p o s t o t n o g s a d r ž a j a i m o l e k u l a r n e t e ž i n e.

Određivanje strukturne formule. Iz empirijske formule C_2H_6O ne vidi se, kako su vezani pojedini atomi u molekuli etilalkohola, ne vidi se struktura (sastav). Kad znamo, da je ugljik četverovalentan, vodik jednovalentan, a kisik dvovalentan, onda se mogu postaviti samo ove dvie strukturne formule za etilalkohol:



Da se odredi, koja je od njih prava, mora se djelovati različitim tvarima na etilalkohol i iztražiti sastav tvari, koje pri tom nastaju. Ako se na etilalkohol djeluje natrijem, nastaje natrijev alkoholat, koji ima sastav C_2H_5ONa. Ni na koji način se ne može natrijem zamieniti više od jednog atoma vodika. Prema tome bi prava formula etilakohola bila druga, u kojoj vodikov atom hidroksilne skupine ima naročito mjesto, kakvo nemaju ostali vodikovi atomi. Djelovanjem bromovodika na etilalkohol dobiva se spoj etilbromid, koji ima sastav C_2H_5Br, pa i ta reakcija potvrđuje, da je strukturna formula etialkohola ona druga. (Za prvu formulu vidi poglavlje o eterima: metamerija!)

Bilježka. Prije se držalo, da se organski spojevi stvaraju jedino životnim procesom u organima živih bića. Godine 1828. načinio je njemački kemičar Friedrich Wöhler (1800.—1882.) umjetnim načinom karbamid (mokraćevinu), tvar, koja se izlučuje u mokraći sisavaca. To je prva sinteza organskog spoja. Uvidjelo se, da vladaju jednaki kemijski zakoni u anorganskom i u organskom svietu. Sad se počela razvijati organska kemija, iztraživana su mnoga prirodna tjelesa, načinjeni su umjetnim načinom mnogi prirodni spojevi, ali su sintetički dobiveni i mnogi spojevi, kojih nema u prirodi. Na polju organske kemije osobito je onda radio njemački kemičar Justus Liebig (1803.—1873.), koji je uredio prvi organski laboratorij i odgojio mnogo znamenitih učenika. Mnoge sinteze načinio je francuzki kemičar Marcellin Berthelot (1827.—1907.).

Vježbe: 1. Pokušaj ustanoviti ugljik u nekim poznatim organskim tvarima. 2. Kakav se miris razvija, kad se zapali vuna? 3. U napisanim lancima pronađi primarne, sekundarne i t. d. C-atome.

UGLJIKOVODICI

Podjela ugljikovodika. Spojevi, u kojima ima samo ugljika i vodika, zovu se ugljikovodici. To su najjednostavniji organski spojevi. Svi ostali organski spojevi izvode se iz njih, kad se u njima vodikovi atomi zamiene atomima drugih počela ili atomnim skupinama. Ima ih tri niza: jedan zasićeni metanov niz ili parafinski i dva nezasićena: olefinski (s 2 veze) i acetilenski (s 3 veze).

Metan. *P. 237.* U spravi za razvijanje plinova djelujemo vodom na aluminijev karbid. Razvija se plin, koji se može zapaliti, pa izgori slabo svietlim plamenom u CO_2 i H_2O.



$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

Na nekim mjestima izlazi iz zemlje metan, kod nas na pr. kod Bujavice. Nastaje i suhom destilacijom drva i ugljena, pa ga ima u razsvjetnom plinu. Izlazi i iz mulja kao močvarni plin. Kod kopanja ugljena nakupi se ugljenokopima, pa može prouzročiti nesreće, jer eksplodira, kad se pomieša sa zrakom u određenom omjeru. Stvara se i bakterijskom razgradnjom celuloze.

Uz metan izlaze iz zemlje i drugi ugljikovodici, pa se ti plinovi stlače pod visokim tlakom u čelične boce i služe kao »plin za pogon« ili za loženje.

Parafini. Osim metana poznati su mnogi ugljikovodici s više ugljikovih atoma, koji su metanu vrlo slični i sačinjavaju t. zv. h o m o l o g n i n i z. Tim se svrstavanjem organskih spojeva u homologne nizove olakšava njihovo proučavanje. Svojstva jednog člana pokazuju obća svojstva svih članova toga niza.

Ime	Empirijska formula	Strukturna formula	Racionalna ormula
metan	CH_4	H | H — C — H | H	
etan	C_2H_6	H | H — C — H | H — C — H | H	CH_3 | CH_3
propan	C_3H_8	H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H	CH_3 | CH_2 | CH_3

Ime	Empirijska formula	Strukturna formula	Racionalna formula
butan	C_4H_{10}	H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H	CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_3
pentan	C_5H_{12}	H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H — C — H | H	CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CH_3

Parafini su zasićeni ugljikovodici. U njima nema mjesta za druge atome. Prva četiri ugljikovodika su kod obične temperature plinovi, od petog do petnaestog su tekućine, a oni koji imaju više od petnaest ugljikovih atoma u molekuli, svi su krute tvari. Susjedni članovi razlikuju se za CH_2. Obća im je formula C_nH_{2n+2}. Postojani su prema utjecaju kiselina i baza.

Organske skupine ili radikali. Kao što u anorganskoj kemiji ima jednovalentnih i viševalentnih skupina, koje same za sebe ne postoje (NH_4—, = SO_4 i t. d.), tako ima i u organskoj kemiji takvih radikala. Kad se parafinima oduzme jedan ili više vodikovih atoma, nastaju takvi jednovaletni i viševaletni radikali, koji imaju različita imena:

Ugljikovodici (ili alkani):

	metan CH_4,	etan C_2H_6,	propan C_3H_8,	butan C_4H_{10}
Alkili:	metil —CH_3,	etil —C_2H_5,	propil —C_3H_7,	butil ——C_4H_9
Alkileni:	metilen =CH_2,	etilen =C_2H_4,	propilen =C_3H_6	butilen =C_4H_8

Izomerije. Ima dosta organskih spojeva, koji imaju jednaku postotnu količinu pojedinih počela (isti elementarni sastav) i istu molekularnu

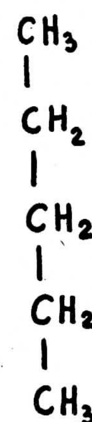
težinu, a različita svojstva. Ta se pojava zove izomerija, a uzrok joj je u različitom razporedu atoma u molekuli. Metan, etan i propan postoje samo u jednom obliku, butan u dva, pentan u tri, heksan u pet, heptan u devet, a dalje sve veći broj na pr. $C_{10}H_{22}$ ima 72, a $C_{13}H_{28}$ ima 802 izomerna spoja, a $C_{35}H_{72}$ već na miliarde. Spoj s nerazgranjenim lancem zove se normalni (n-), a s razgranjenim zove se izomerni (izo-spoj, i-).

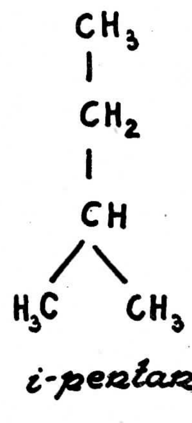

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

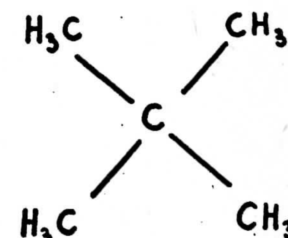
normalni butan (vrelište + 0,6)


$CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$ / CH_3

izobutan (vrelište —17°)
(trimetilmetan)

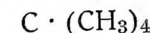

n-pentan


i-pentan

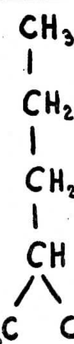

tetrametilmetan

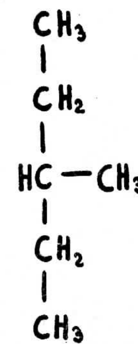

$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$

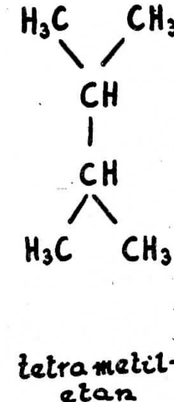

$C_2H_5 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$

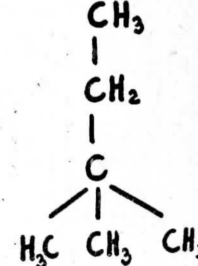

$C \cdot (CH_3)_4$


n-heksan

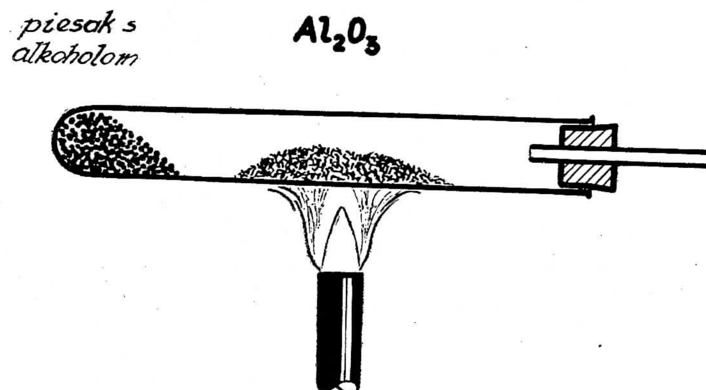

i-heksan


dietil-metilmetan


tetra metil-etan

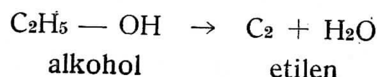

trimetil-etilmetan

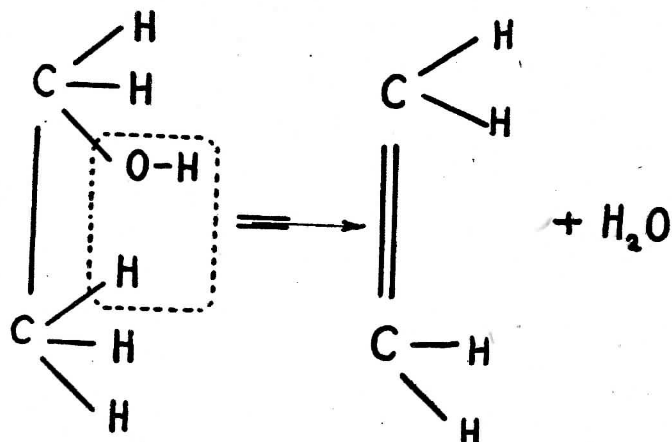
Spojevi, koji imaju isti postotni sastav, a različitu molekularnu težinu, zove se p o l i m e r n i, na pr. benzol C_6H_6 i acetilen C_2H_2. S t e r e o i z o m e r n i spojevi su oni, kojima razlika dolazi iz različitog poređaja atoma u p r o s t o r u, pa se to predočuje posebnim formulama, s t e r e o f o r m u l a m a (vidi poglavlje o optičkoj aktivnosti!).



Sl. 106. *Dobivanje etilena*

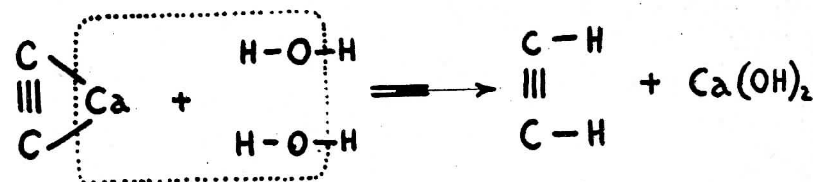
Etilen. *P. 238.* U kušalicu od težko taljivog stakla metne se na dno malo pieska natopljenog s 2 ccm alkohola, položi se kušalica i u sredinu metne aluminijev oksid. Taj oksid žarimo, a piesak tek malo po malo grijemo, da alkohol izlazi (sl. 106.). Nastaje plin, etilen, koji hvatamo u gazometru ili u pneumatskoj kadi u posudama.





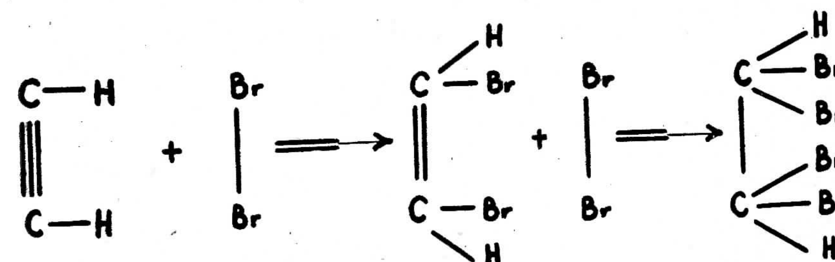
Etilen se i tehnički dobiva na taj način. Ima ga u razsvjetnom plinu.

Acetilen. *P. 239.* U kušalicu metnemo komadić kalcijeva karbida, nalijemo 2—3 ccm vode, začepimo čepom, kroz koji ide cjevčica, pa nastali plin zapalimo na kraju cjevčice.





P. 240. Nastali acetilen možemo uvoditi u kušalicu s bromnom vodom. Nestaje smeđe boje, jer se trostruka veza razvezuje, pa nastaje uljasti dibrometilen, odnosno tetrabrometan:



To je ujedno jedna od obćih reakcija na nezasićene spojeve.

Acetilen izgara vrlo svietlim plamenom, pa se upotrebljava za razsvjetu. Vodikovi atomi se lako mogu zamieniti atomima kovina u njegovoj molekuli, pa se dobiju t. zv. acetilenidi, koji su vrlo eksplozivni (C_2Cu_2, C_2Ag_2). I acetilen pomiešan sa zrakom eksplodira, zato valja jako paziti kod baratanja s acetilenom. U trgovinu dolazi u čeličnim bocama pod tlakom otopljen u acetonu (dissous-plin). Izgaranjem acetilena u kisiku dobiva se temperatura od preko 2000°, pa se zato taj plamen upotrebljava za autogeno svarivanje i rezanje kovina.

Nafta. Sirovi petrolej ili nafta je gusta tekućina, koja se sastoji u glavnom od tekućih ugljikovodika, u kojima se nalaze otopljeni plinoviti i kruti ugljikovodici. Najpoznatija nalazišta nalaze se u Rumunjskoj, Rusiji (na Kavkazu), Iraku, Iranu (Perziji), Holandijskoj Indiji, Sjev. Americi, Meksiku i Venezueli.

Godine 1939. proizvela je Sjeverna Amerika 170 milijuna tona sirovog petroleja, Rusija 30 milijuna tona, Venezuela 29 milijuna tona, Irak 11 milijuna tona, Holandijska Indija 8,5 milijuna tona, Rumunjska 6,2 milijuna tona, Meksiko 5,2 milijuna tona, Iran 4,2 milijuna tona.

Nafta iz Bakua (Kavkaz) ima u sebi cikličke ugljikovodike, a nafta iz Amerike ima parafinske ugljikovodike. Na nekim mjestima izlazi nafta sama iz zemlje, ali obično se buše rovovi do naslaga nafte. Kod nas ima nešto nafte u Međimurju kod Selnice i Peklenice, zatim kod Bujavice. Drži se, da je nafta postala iz masti uginulih životinja djelovanjem visokog tlaka i temperature kroz dugi niz godina.

Sirova nafta se destilacijom razstavi na više frakcija, a ove se opet dalje prerađuju, rafiniraju, a neke i opet frakcionirano destiliraju. Prva frakcija, koja prelazi do 150⁰, zove se s i r o v i b e n z i n, druga frakcija do 300⁰ daje p e t r o l e j za razsvjetu, a treća frakcija je p l i n s k o u l j e. Ostatak se zove g u d r o n ili p a k u r a.

Sirovi benzin se opet frakcionirano destilira, pa se dobiju četiri frakcije. 1. G a z o l i n ili p e t r o l e j s k i e t e r se upotrebljava za razsvjetu i vađenje mrlja iz odiela. 2. L a k i i 3. T e ž k i b e n z i n i upotrebljavaju se za pogon motora, otapanje masti, smola i kaučuka. 4. L i g r o i n se upotrebljava za pravljenje lakova i otapanje kučuka.

P e t r o l e j z a r a z s v j e t u dobiva se iz druge frakcije sirovog petroleja (nafte) rafiniranjem jakom sumpornom kiselinom i razriedenom natrijevom lužinom. U njemu ne smije biti lako izparljivih ugljikovodika, da ne bi došlo do eksplozije u svjetiljkama.

P l i n s k o u l j e upotrebljava se za pogon Dieselovih motora i za dobivanje u l j a n o g p l i n a. Na usijane željezne retorte prska se ulje u tankom mlazu, pa nastaju plinovi, koji se mogu ili izravno upotrebiti ili se tlače u čelične cilindre.

Ostatak, koji vrije iznad 350⁰, destilira se pomoću pregrijane vodene pare uz smanjeni tlak, pa se dobiju različita u l j a z a p o d m a z i v a n j e. Iz nekih vrsta nafte dobije se iz tog ostatka p a r a f i n, koji se upotrebljava za pravljenje svieća, i v a z e l i n, koji je sličan masti i upotrebljava se u medicini za priređivanje ljekovitih masti.

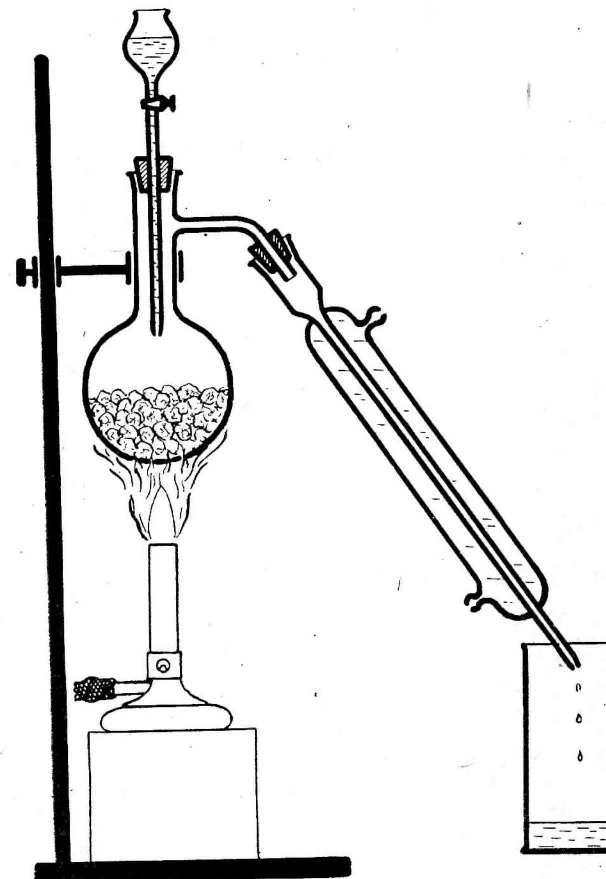
Iza destilacije zaostane masa, koja se zove u m j e t n i p e t r o l e j s k i a s f a l t. Pravi a s f a l t nastaje u prirodi iz nekih vrsta nafte, iz kojih su se izparile lakše hlapljive sastojine, a ostatak se oksidacijom pretvorio u smolu. U asfaltu ima kisika, sumpora i dušika. Najveća nalazišta su na otoku Trinidadu i u Siriji. U Dalmaciji ima vapnenaca natopljenih asfaltom, t. zv. b i t u m i n o z n i h v a p n e n a c a. To je a s f a l t n i k a m e n, kojim se asfaltiraju ceste.

U prirodi se nalazi i o z o k e r i t, koji se sastoji od smjese krutih ugljikovodika. Iz njega se dobiva umjetni v o s a k ili c e r e z i n, koji se upotrebljava za pravljenje svieća, mazanje podova i t. d.

P. 241. U male zdjelice metnemo redom petrolejski eter, laki benzin, težki benzin i petrolej, pa im približujemo zapaljenu triesku. Prva tri se zapale, kad se približi plamen, a petrolej ne, pa makar i metnuli triesku u njega. Da ga zapalimo, moramo ga najprije zagrijati do točke paljenja.

Cracking (kreking = razbijanje). Od svih naftinih prerađevina najviše se upotrebljava benzin, a kod destilacije nafte ne dobiva se tako mnogo benzina. Pensilvanska (Američka) nafta daje 10 do 20%, ruska 2 do 10%. Zato se danas više frakcije, koje vriju kod viših temperatura, podvrgnu procesu ciepanja, kod kojeg se molekule s mnogo ugljikovih atoma razpadaju u molekule s malo ugljikovih atoma, pa se time težka ulja pretvaraju u laka, u tekućine, koje su slične benzinu i benzolu. Poglavito su to počeli u Americi raditi, gdje težka ulja podvrgnu visokom tlaku kod 400⁰—800⁰ i dovode im vodik.

P. 242. U bocu za destilaciju (100 ccm) metnemo čelične vune, ugrijemo do tamnocrvenog žara i pustimo iz lievka s pipcem, da kaplje kap po kap parafinskog ulja (1 kap u 1 sekundi). Nastale plinove i pare vodimo kroz hladilo u predložku (sl. 107.). Izlijemo poslije dobiveni destilat u zdjelicu i približimo mu na par centimetara zapaljenu triesku. Destilat se zapali, a parafinsko ulje ne.



Sl. 107. *Ciepanje parafinskog ulja*

Hidriranje ugljena. Smeđi i kameni ugalj imaju u sebi ugljikovodike, koji imaju velike molekule i malo vodika u njima. B e r g i u s je godine 1913. pronašao postupak, kako se može ugalj hidrirati, t. j. u te spojeve uvesti vodik i ujedno velike molekule razstaviti na male. Tehnički se to danas provodi u Njemačkoj tako, da se ugalj samelje, pomieša s uljem u kašu i kod temperature od 400⁰—600⁰ pod tlakom od 300—700 atmosfera uvodi vodik u prisutnosti katalizatora. Da se dobije 1 tona benzina, treba 3,5—4 t ugljena. Kao nuzprodukt dobiju se propan i butan. Njih komprimiraju u čelične boce, pa se upotrebljavaju za grijanje i razsvjetu i za pogon teretnih automobila.

Sinteza benzina. Njemački iztraživači F. Fischer i Tropsch uspjeli su da iz t. zv. vodenog plina načine benzin. V o d e n i p l i n nastaje kad se preko užarenog ugljena ili koksa vodi vodena para:



$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Ta smjesa (1 : 2) ugljikova monoksida i vodika najprije se očisti i vodi kod 200° i običnog tlaka preko katalizatora, koji se sastoje od naročito prepariranih kovina i kovinskih oksida. Nastaje benzin, Dieselovo ulje i parafinsko ulje. Parafinsko se ulje dalje može preraditi u t. zv. mastne kiseline, koje se onda upotrebe kod fabrikacije sapuna.

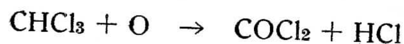
Vježbe: 1. Zašto se upotrebljava benzin? 2. Da li su ti poznate kakve veće nesreće od metana? 3. Kako se razlikuju zasićeni ugljikovodici od nezasićenih? 4. Odredi postotak C u metanu, etanu, propanu i butanu. 5. Koliko grama broma može vezati 100 g acetilena?

HALOGENI DERIVATI

Zamjenjivanjem vodikovih atoma u molekulama ugljikovida s atomima halogenih počela nastaju halogeni derivati ugljikovodika. Tako iz metana CH_4 mogu redom nastati: monoklormetan CH_3Cl, diklormetan CH_2Cl_2, triklormetan $CHCl_3$, tetraklormetan CCl_4.

Kloroform, $CHCl_3$. Triklormetan se zove i kloroform. Dobiva se djelovanjem klornoga vapna na alkohol ili aceton. Direktne substitucije halogena u ugljikovodicima obično vode do smjesa halogenih derivata. Kloroform je tekućina bez boje, sladka okusa, teža je od vode. Upotrebljava se za narkozu, ali mu se onda dodaje 1% alkohola, da veže otrovne spojeve, koji nastaju iz kloroforma. Služi i za otapanje smola, masti i ulja. Kad u plamen dospiju pare kloroforma, nastaju male količine vanredno otrovnog f o s g e n a $COCl_2$, koji se u svjetskom ratu upotrebljavao kao bojni otrov (vidi poglavlje o bojnim otrovima i tablicu). Neugodno miriše po frulom sienu ili voću.

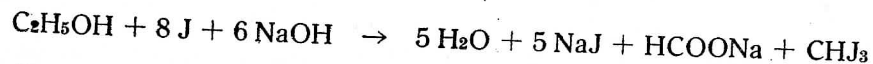
P. 243. U kušalicu metnemo 2—3 ccm kloroforma, dodamo odprilike istu količinu kocentrirane otopine kalijeva bikromata, nekoliko kapi konc. H_2SO_4 i ugrijemo. Razvija se miris po fosgenu (oprez).



$$CHCl_3 + O \rightarrow COCl_2 + HCl$$

Jodoform, CHJ_3. Djeluje antiseptički i upotrebljava se za dezinfekciju rana. Ima karakteristični šafranasti miris.

P. 244. Malo razriеđenog alkohola metnemo u kušalicu, dodamo malo krutog joda i malo NaOH. Kad se zagrije, osjeti se miris po jodoformu i iztaloži se žuti talog.



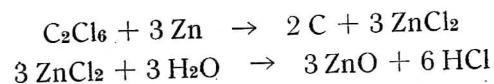
$$C_2H_5OH + 8\,J + 6\,NaOH \rightarrow 5\,H_2O + 5\,NaJ + HCOONa + CHJ_3$$

Tetraklormetan, CCl_4. Bezbojna tekućina, ne upaljuje se, služi kao otapalo za masti i kao sredstvo za gašenje požara. Pare su mu otrovne a u dodiru s plamenom i on razvija fosgen.

Trikloretilen, $CHCl{=}CCl_2$. Dobiva se iz acetilena i upotrebljava za čišćenje odiela i za otapanje masti, ulja, smola i kaučuka. Pare su mu otrovne.

Heksakloretan, C_2Cl_6. Kruta je tvar, koja se dobiva iz acetilena i klora. Upotrebljava se za zamagljivanje u ratu.

P. 245. Na komad opeke metnemo smjesu od 5 g heksakloretana i 4,5 g cinkova praha, metnemo u tu smjesu komad Mg-vrpce i zapalimo je. Smjesa gori i stvara se gusti sivi dim. I tu može nastati fosgen.

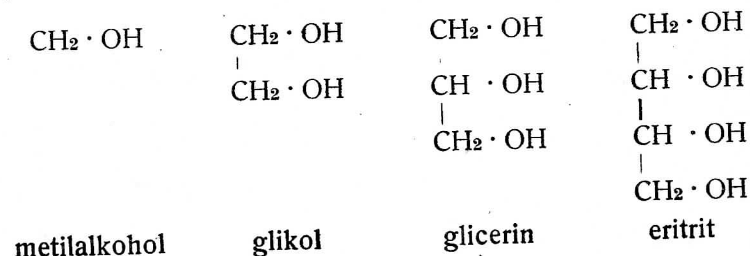


$$C_2Cl_6 + 3\,Zn \rightarrow 2\,C + 3\,ZnCl_2$$
$$3\,ZnCl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,ZnO + 6\,HCl$$

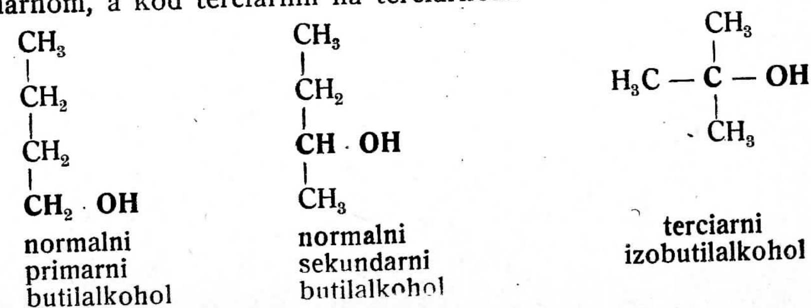
Vježbe: 1. Napiši strukturne formule halogenih derivata. 2. Koliko postotaka Cl ima kloroform? 3. Koliko postotaka J ima jodoform? 4. Napiši strukturnu formulu etana i svih njegovih klorovih derivata.

ALKOHOLI

Podjela alkohola. Alkohole izvodimo od ugljikovodika zamjenjivanjem vodikovih atoma hidroksilnom skupinom. Na jednom ugljikovom atomu može biti samo jedna hidroksilna skupina. Po broju hidroksilnih skupina u molekuli alkohola dielimo alkohole na j e d n o h i d r o k s i l n e d v o h i d r o k s i l n e, t r o h i d r o k s i l n e i v i š e h i d r o k s i l n e (jedno-, dvo-, tro- i viševaletne).



Prema položaju hidroksilne skupine u molekuli dielimo alkohole u p r i m a r n e, s e k u n d a r n e i t e r c i a r n e. Kod primarnih je hidroksilna skupina na primarnom ugljikovom atomu, kod sekundarnih na sekundarnom, a kod terciarnih na terciarnom.



Karakteristične skupine su: $—CH_2OH$, $=CHOH$ i $=COH$

Homologni niz alkohola. I alkoholi čine homologne nizove. Jednohidroksilni alkoholi izvedeni od zasićenih ugljikovodika čine niz, koji ima obću formulu: $C_nH_{2n+1}OH$.

metilalkohol	$CH_3 \cdot OH$	vrel. 65°
etilakohol	$C_2H_5 \cdot OH$	78°
propilalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$	96,5°
butilalkohol	$C_4H_9 \cdot OH$	116,7°
amilalkohol	$C_5H_{11} \cdot OH$	137°
heksilalkohol	$C_6H_{13} \cdot OH$	157°

Do četvrtog člana su židkije tekućine, od petog do jedanaestog su uljaste tekućine, a dalje su krute tvari. Niži članovi imaju miris običnog alkohola, srednji neugodan miris, a kruti nemaju mirisa. Dakako da imaju i izomerne spojeve.

P. 246. U porculansku zdjelicu metnemo redom alkohole i zapalimo ih. Alkoholi s većim brojem C-atoma gore čađavim plamenom.

Metilalkohol. Zove se i metanol. Dobiva se iz vodenastog destilata kod suhe destilacije drva. Danas se dvie trećine svjetske produkcije dobiva sintezom iz vodenog plina, kad se taj plin kod 370° C i uz tlak od 150 atm. vodi preko katalizatora (ZnO i CrO_3).



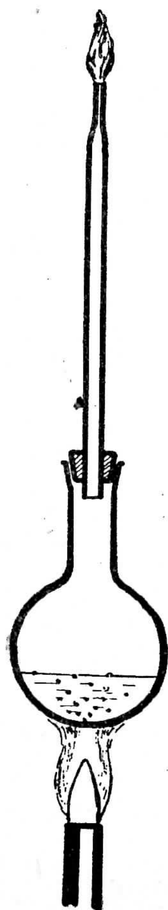
$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3 \cdot OH$$

Kod ove sinteze vidi se veliko značenje, koje ima upotreba visokog tlaka. Kod stvaranja 1 molekule metanola iz 1 molekule CO i 2 molekule vodika smanjuje se obujam na jednu trećinu. Po zakonu o djelovanju masa mora se kod visokog tlaka povećati stvaranje metanola.

Metanol je otrovan. Upotrebljava se za denaturiranje običnog alkohola (špirita), za otapanje lakova i firnisa, kao gorivo, za dobivanje anilinskih boja i formaldehida.

Etilalkohol. Zove se i etanol, špirit ili žesta. Dobiva se vrenjem šećernih otopina. U trgovinu dolazi 96%-an, a 100%-an (»absolutni alkohol«) se dobije, kad mu se voda oduzme pomoću CaO. Opija i otrovan je. U alkoholnim pićima (rum, rakija, vino, pivo) ima ga u različitim količinama.

P. 247. U bocu od pol litre metnemo do polovice vina, začepimo čepom, kroz koji prolazi prilično široka ciev duga 70 cm i gore nešto sužena (sl. 108.). Metnemo bocu na stalak i grijemo, dok vino ne uzavrije. Čim pare alkohola dođu do gornjeg kraja cievi, mogu se zapaliti i gore modrikastim plamenom.



Sl. 108. *Izparivanje alkohola*

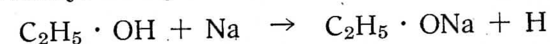
P. 248. U ciev dugu 1 m metne se vode do visine 52 cm, a zatim alkohola do gore, začepi i promućka. Smjesa se ugrije, pa ciev metnemo u posudu s hladnom vodom, da smjesa dobije opet temperaturu, koju je prije imala. Obujam se smanjio na nešto preko 96 cm (kontrakcija volumena).

P. 249. Pomiešamo alkohol s benzinom ili benzolom. Smjesa absolutnog alkohola s benzinom ili benzolom upotrebljava se za pogon motora.

P. 250. Pokušamo u alkoholu otopiti redom: jod, šelak i omorikinu smolu. Otapaju se.

Alkohol lako otapa smole, različite boje, ulja, pa služi za priređivanje pokosti (lakova), različitih kemijskih i medicinskih preparata i u parfimeriji. Mnogo se troši alkohola za gorenje. Taj je denaturiran dodatkom metilnog alkohola i piridina.

P. 251. U kušalicu metnemo 5 ccm absoltunog alkohola i dodamo komad po komad čistog natrija sve, dok ne prestane razvijanje plina. Taj se plin može uhvatiti i ustanoviti, da je to vodik. Kvantitativnim izpitivanjem našlo se, da natrij iztiskuje uviek samo jedan atom vodika iz molekule alkohola. Nastaje natrijev alkoholat.



$$C_2H_5 \cdot OH + Na \rightarrow C_2H_5 \cdot ONa + H$$

Glicerin. To je trohidroksilni alkohol, koji se nalazi spojen s t. zv. mastnim kiselinama u mastima i uljima. Dobiva se kao sporedan proizvod kod pravljenja sapuna, kad se masti kuhaju s jakom lužinom. Gusta tekućina, bez boje, sladka okusa, higroskopna. Upotrebljava se u medicini i kozmetici, za pravljenje nitroglicerina, za pravljenje boja, za kopiranje i za naprave u tekstilnoj industriji.

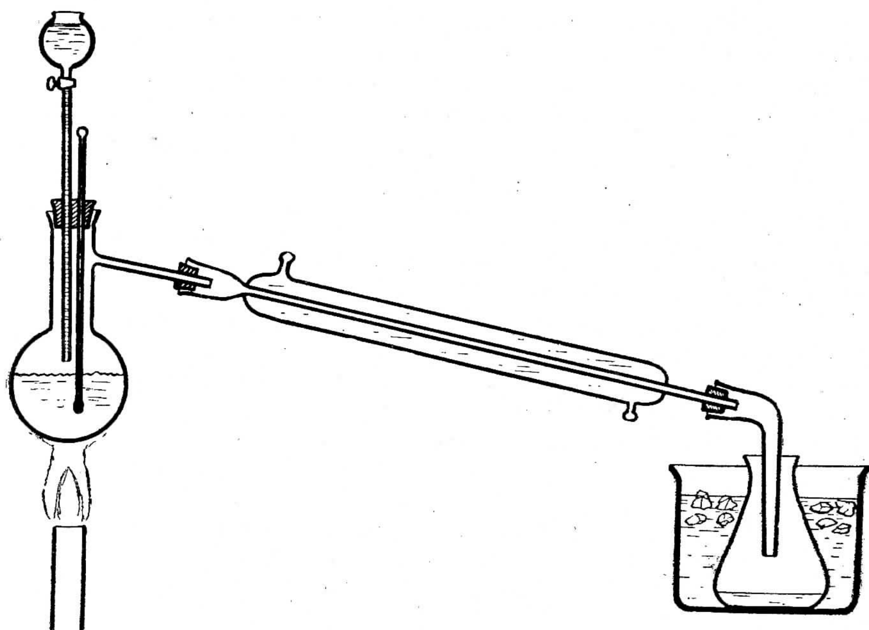
Nitroglicerin. To je krivi tehnički izraz za spoj glicerinski trinitat $CH_2ONO_2 \cdot CHONO_2 \cdot CH_2ONO_2$, koji se dobiva, kad se glicerin malo po malo dodaje hladnoj smjesi koncetrirane H_2SO_4 i konc. HNO_3. Ta uljasta tekućina je vrlo pogibeljna, jer jako eksplodira, kad se udari. Alfred Nobel pokazao je godine 1867., da se može iz te tekućine dobiti eksploziv, koji je zgodniji za baratanje, ako se glicerinom natopi infuzorijska zemlja. Nastaje dinamit, koji ne eksplodira pod udarcem, nego ga treba potaknuti na eksploziju drugim eksplozivom, t. zv. inicialnim paljenjem. Ne upotrebljava se za puščanu i topovsku municiju, nego samo za rušenje.

BILJEŽKA. Kemičar i industrijalac Alfred Nobel (1833.—1896.) ustanovio je u Stockholmu u Švedskoj zakladu, iz koje se svake godine daje 5 nagrada za fiziku, kemiju, medicinu (fiziologiju), literaturu i za mir. Prve nagrade podieljene su g. 1901. Godine 1939. dobio je nagradu za kemiju naš zemljak Lavoslav Ružička (rođen u Vukovaru god. 1887.), koji je sada profesor organske kemije na Visokoj tehničkoj školi u Zürichu u Švicarskoj. Naročito su znamenita njegova iztraživanja na području terpena i hormona.

Vježbe: 1. Pokušaj napisati izomerije amilnog alkohola! 2. Gdje ima kod nas tvornica špirita? 3. Napiši strukturnu formulu nitroglicerina.

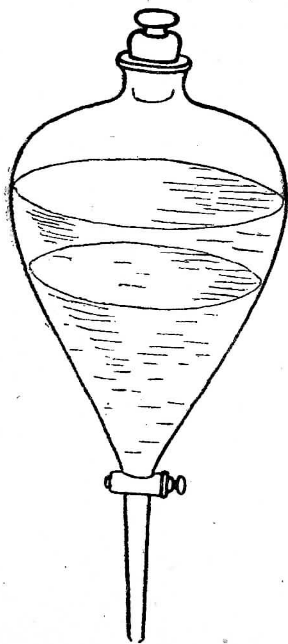
ETERI

Etioleter. *P. 252.* U tikvicu od 250 ccm metne se smjesa od 60 g koncentrirane sumporne kiseline i 40 g alkohola (90%), začepi se plutanim čepom, kroz koji prolazi termometar skoro do dna boce i lievak za kapanje. Odvodna ciev spojena je s Liebigovim hladilom, a na ovo je nado-



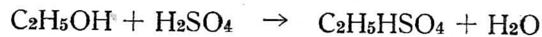
Sl. 109. *Dobivanje etera*

vezana savinuta ciev i utaknuta u bocu, koja se nalazi u većoj posudi sa smjesom leda i vode (sl. 109.). Smjesa u boci ugrije se postupno i oprezno na 130° do 140°, pa kako tekućina destilira, tako treba po malo puštati iz lievka odozgo alkohol. Temperatura treba da ostane odprilike stalno na 140° do 145°. Destilacija se prekine, kad se doda odprilike četverostruka količina alkohola u prvotnoj smjesi, dakle 160 g. Destilat ima dva sloja: eter je gornji sloj, a donji voda, alkohol i sumporna kiselina.

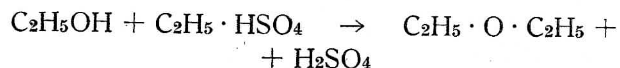


Sl. 110. *Lievak za odjeljivanje*

Iz alkohola nastaje najprije etilsumporna kiselina $C_2H_5HSO_4$, koja dalje reagira s alkoholom i daje etileter $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.



$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

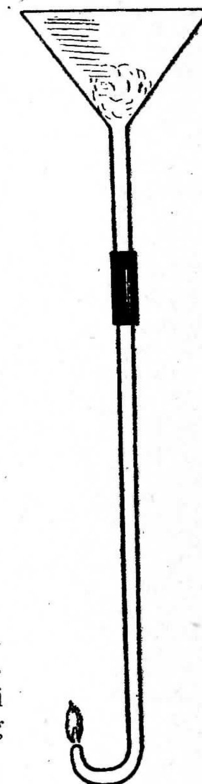


$$C_2H_5OH + C_2H_5 \cdot HSO_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + \\ + H_2SO_4$$

P. 253. Smjesa se metne u lievak za odjeljivanje (sl. 110.), donji sloj pusti se da izteče, a gornji ostavi. Tako se odieli eter.

P. 254. Dugu ciev, dolje zavijenu, učvrstimo pomoću gumene cievi na stakleni lievak. U lievak metnemo komad vate nakvašene eterom.

Etera ne smije biti toliko, da kaplje. Poslije nekoliko časaka pare etera spuštaju se dolje u cievi, pa se na izlazu mogu zapaliti (sl. 111). (Opasan pokus!)



Sl. 111. *Eterske pare*

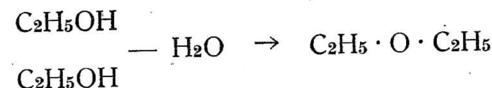
P. 255. U kušalicu metnemo 1 do 2 ccm etera i utaknemo je u vodu od 40°. Eter zavrije.

P. 256. Na komad daske kapnemo par kapi vode, metnemo na tu vodu staklo od ure i na njega malo etera. Dušemo na eter tako, da se brzo izpari. Staklo se zaliepilo za drvo, jer se voda smrznula.

P. 257. U eteru pokušamo otapati jod, mast, smole.

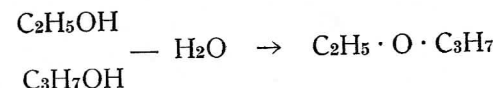
Etileter je tekućina bez boje, vrije kod 35°. Upotrebljava se kao otapalo za različite tvari. Treba s njim oprezno postupati, jer mu pare pomiešane sa zrakom eksplodiraju. Čisti eter se upotrebljava za narkozu. Naglim izparivanjem etera dobivaju se nizke temperature.

Podjela i nazivi etera. Molekula etera nastaje odvajanjem jedne molekule vode iz dvie molekule alkohola. U eteru su dva alkila vezana preko kisika. (Odvajanje vode zove se a n h i d r i d a c i j a.)



$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix} - H_2O \rightarrow C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Ako su alkili jednaki, onda su to č i s t i eteri; oni nastaju iz jednog alkohola, kao na pr. dietileter iz etilalkohola. Iz dva alkohola mogu nastati m j e š o v i t i e t e r i, na pr. etil-propil-eter iz etilnog i propilnog alkohola:



$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_3H_7OH \end{matrix} - H_2O \rightarrow C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$$

Eteri su izomerni s alkoholima, na pr. dietileter $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ i butilakohol $C_4H_9 \cdot OH$. Takva izomerija, kod koje spojevi sastavljeni od različitih radikala imaju isti postotni sastav, zove se m e t a m e r i j a.

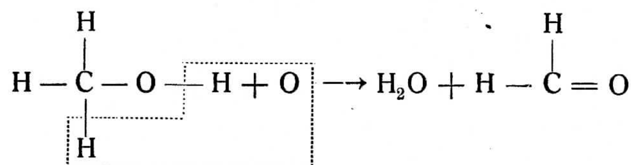
Vježbe: 1. Napiši strukturnu formulu etiletera. 2. Napiši nekoliko formula mješovitih etera i pokušaj im reći pravi naziv. 3. Koliko se g etera dobije iz 100 g etilalkohola.

ALDEHIDI I KETONI

Aldehidi. Oksidacijom primarnih alkohola nastaju spojevi, koji se zovu aldehidi i koji imaju karakterističnu skupinu $—C\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}$. Vrlo su reaktivni i zato se mnogo upotrebljavaju i u laboratorijima kod kemijskih poslova i u veleobrtu.

Formaldehid. *P. 258.* U kušalicu metnemo malo metilnog alkohola i učvrstimo je u stalku. Valjak (spiralu) od bakrene mrežice užarimo u

plamenu i onako užarenu metnemo u kušalicu. Metilalkohol se uslied kataličkog djelovanja bakra oksidira i osjeti se bockav miris formaldehida.



P. 259. Oksidacija metilalkohola može se načiniti i pomoću drugih oksidacionih sredstava, na pr. pomoću kalijeva bikromata $K_2Cr_2O_7$. Otopini kalijeva bikromata zakiseljenoj sa H_2SO_4 doda se nekoliko kapi metilalkohola i ugrije. Nastaje bockavi miris formaldehida.

Formaldehid je plin bez boje, koji se lako otapa u vodi. U trgovinu dolazi njegova 40%-na otopina pod imenom f o r m a l i n, koji se upotrebljava kao dezinfekciono sredstvo, pri sintezi nekih boja i za konzerviranje anatomskih preparata.

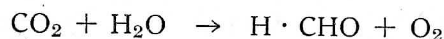
P. 260. Otopini ($\frac{1}{10}$n) srebrnog nitrata dodajemo kap po kap amoniaka, dok se ne raztopi talog (Ag_2O), koji je s početka nastao. Sad se doda par kapi formalina i oprezno ugrije malim plamenom. Izlučuje se koloidno elementarno srebro, koje se iztaloži na stiene kušalice i načini ogledalo. Na taj način se prave ogledala. Aldehidi djeluju reduktivno.

P. 261. Otopinu fuksina odbojadišemo sa SO_2. Dodamo li formalina, pojavi se opet crvena boja.

Stajanjem formalina stvara se u njemu bieli talog. To je t. zv. p a r a f o r m a l d e h i d, čija se molekula sastoji od najmanje tri molekule formaldehida $(CH_2O)n$. To je jedna vrsta polimerije. Paraformaldehid već kod obične temperature odcjepljuje depolimerizacijom nešto formaldehida, što se osjeća po mirisu. Svojstvo formaldehida, da se lako polimerizira, važno je danas u pravljenju t. zv. u m j e t n i h m a s a.

P. 262. Uzmemo 10 ccm formalina i dodamo 1 ccm bjelanjka od jajeta. Odmah se zgruša. Formaldehid je zato otrov za živa bića.

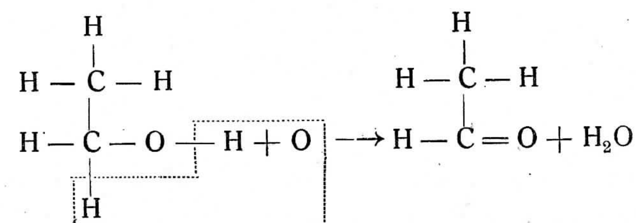
P. 263. Ugrije se 2 g resorcina s 4 g vode i doda 3 ccm formalina i nekoliko kapi NaOH. Kad se dalje grije, nastaje smolasta crvena masa. Formaldehid se upotrebljava za dobivanje t. zv. p l a s t i č n i h m a s a ili u m j e t n i h s m o l a (galalit iz mliečnog kazeina, bakelit iz fenola, polopas iz karbamida). Formaldehid smatramo prvim proizvodom asimilacije, koji nastaje iz CO_2 i vode utjecajem sunčanog svietla u zelenom lišću biljaka:



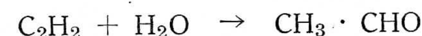
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H \cdot CHO + O_2$$

Polimerizacijom se odmah stvaraju različite vrste šećera (na pr. voćni šećer $C_6H_{12}O_6$), a iz ovih odcjepljivanjem vode škrob $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Acetaldehid. *P. 264.* Otopini kalijeva bikromata zakiseljenoj sa H_2SO_4 doda se nekoliko kapi etilalkohola i kuha. Alkohol se oksidira, žuto-crvena boja otopine pretvori se u zelenu, pojavi se voćni (po nezrelim jabukama), ali zagušljivi miris acetaldehida $CH_3 \cdot CHO$.

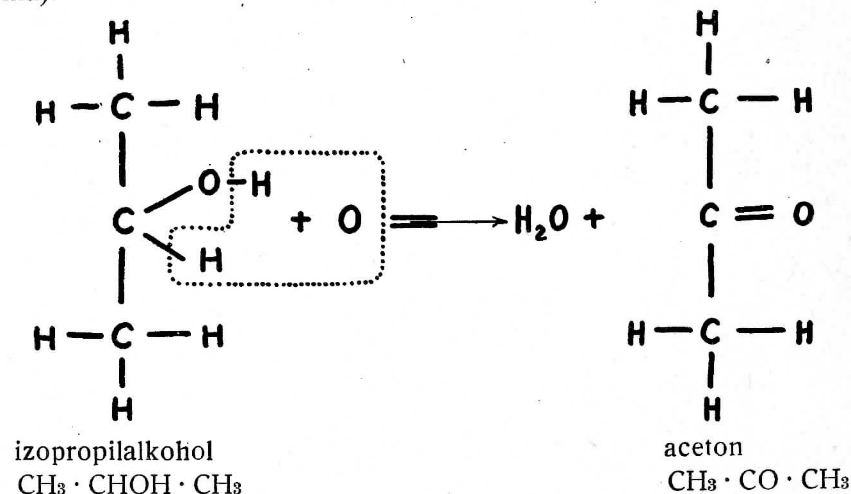


P. 265. Dobro očišćeni acetilen vodimo kroz 50%-nu H_2SO_4, kojoj smo dodali nešto živina oksida i ugrijali na 70°. Plin, koji izlazi, vodimo kroz vodu, pa ova miriše po acetaldehidu. Acetilen se spaja s vodom u acetaldehid u prisutnosti živina sulfata, koji djeluje katalitički. To je moderna kemijska organska sinteza (u širem smislu). Ima veliko tehničko značenje, jer je acetaldehid vrlo reaktivna tvar.



$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CHO$$

Ketoni. Oksidacijom sekundarnih alkohola nastaju spojevi, koji se zovu ketoni i koji imaju karakterističnu skupinu $> C = O$ (karbonilna skupina).



izopropilalkohol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ — aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$

Aceton. To je najjednostavniji keton, a dobiva se iz vodenog destilata kod suhe destilacije drva ili suhom destilacijom kalcijeva acetata. Tekućina, koja se može s vodom miešati, vrel. 56°. Upotrebljava se kao otapalo u mnogim slučajevima i za pravljenje kloroforma i jodoforma.

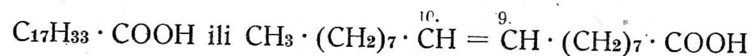
Vježbe: 1. Da li ti je poznat koji slučaj raskuživanja pomoću formaldehida? 2. Koliki je postotak C u formaldehidu, a koliki u acetaldehidu? 3. Kolika je molekularna težina tih spojeva?

ORGANSKE KISELINE

Postanak i podjela kiselina. Oksidacijom aldehida nastaju spojevi, koji se zovu organske kiseline i koji imaju karakterističnu skupinu $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{\backslash O-H}$ (karboksilnu skupinu). U toj se skupini dade vodikov atom zamieniti atomom kovine, pa se dobije sol organske kiseline. Organske kiseline su slabi elektroliti. Po broju karboksilnih skupina zovu se kiseline jedno-, dvo-, tro-, i višebazične. Jednobazične organske kiseline čine homologni niz t. zv. m a s t n i h k i s e l i n a. Njihovi viši članovi vezani s glicerinom sačinjavaju masti, zato se tako zovu. Obća formula im je $C_nH_{2n+1}COOH$.

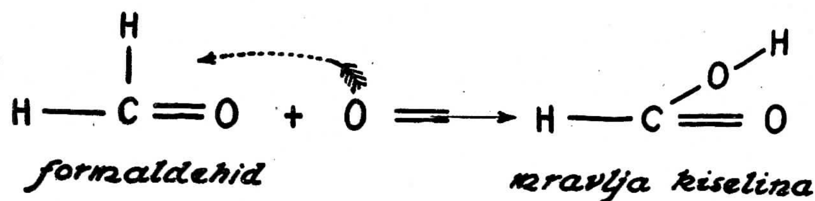
mravlja	kiselina	$H \cdot COOH$	tal. $+ 8{,}3^0$	vrel. 101^0
octena	„	$CH_3 \cdot COOH$	$+ 16{,}7^0$	118^0
propionska	„	$C_2H_5 \cdot COOH$	-22^0	141^0
maslačna	„	$C_3H_7 \cdot COOH$	$- 3^0$	162^0
valerianska	„	$C_4H_9 \cdot COOH$	$-58{,}5^0$	186^0
kapronska	„	$C_5H_{11} \cdot COOH$	$- 1{,}5^0$	205^0
kaprilna	„	$C_7H_{15} \cdot COOH$	$+ 16{,}5^0$	$237{,}5^0$
palmitinska	„	$C_{15}H_{31} \cdot COOH$	$+ 62{,}6^0$	269^0
margarinska	„	$C_{16}H_{33} \cdot COOH$	$+ 60^0$	277^0
stearinska	„	$C_{17}H_{35} \cdot COOH$	$+ 69^0$	287^0

U mastima i uljima nalazi se vezana uz palmitinsku, stearinsku i oleinska kiselina, a to je nezasićena jednobazična kiselina, koja ima između devetog i desetog C-atoma u molekuli jednu dvostruku vezu:

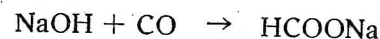


$$C_{17}H_{33} \cdot COOH \text{ ili } CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \overset{10.}{C}H = \overset{9.}{C}H \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

Mravlja kiselina. *P. 266.* Otopini kalijeva bikromata zakiseljenoj s H_2SO_4 doda se nekoliko kapi metilalkohola i grije d u l j e vremena. Otopina dobiva naročiti kiseli miris po mravljoj kiselini, koja se može predestilirati.



Tehnički se mravlja kiselina dobiva sintezom iz ugljikova monoksida i lužine pod tlakom od 6—8 atm. uz 120^0 do 150^0. Dobiva se najprije natrijeva sol mravlje kiseline (natrijev formiat), a iz njega slobodna kiselina opreznim djelovanjem sa sumpornom kiselinom:

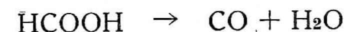


$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$

U prirodi se nalazi u malim količinama u mravima, dlakama nekih gusjenica i u koprivama. Ona je najjača mastna kiselina. Tekućina oštrog

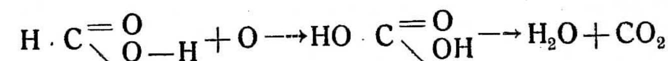
mirisa, koja peče, kad padne na kožu, i stvara mjehure. Mnogo se upotrebljava u bojadisarstvu, jer je jeftina.

P. 267. Na koncentriranu H_2SO_4 u kušalici metne se malo bezvodne mravlje kiseline i oprezno ugrije. Izlazi ugljikov monoksid (može se zapaliti). Mravlja kiselina se razpada:



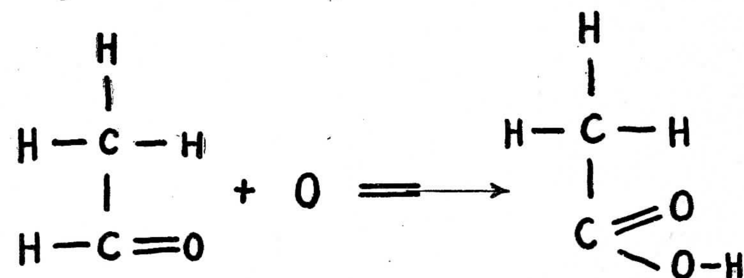
$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

P. 268. Mravljoj kiselini dodamo malo H_2SO_4 i zatim kap po kap otopine kalijeva permanganata $KMnO_4$. Mravlja kiselina se oksidira u ugljičnu, a ova se razpada u vodu i ugljikov dioksid. Boja hipermangana nestane. CO_2 se dokaže vapnenom vodom. Mravlja kiselina djeluje reduktivno.

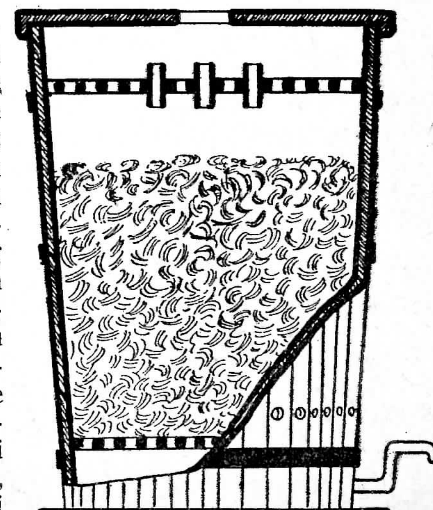


$$H \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{\backslash O-H} + O \rightarrow HO \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{\backslash OH} \rightarrow H_2O + CO_2$$

Octena kiselina. *P. 269.* U kušalicu metnemo malo acetaldehida i bacimo u nju užarenu bakrenu spiralu. Stvara se octena kiselina.



To je ujedno i tehnički način dobivanja. Inače se dobiva iz razrieđenih alkoholnih tekućina djelovanjem octene gljivice uz pristup zraka. To dobivanje se obavlja u posebnim posudama iz drva. Takva boca za dobivanje octa (sl. 112.) razdieljena je na tri diela pomoću dvie sitaste pregrade. U gornji dio ulieva se smjesa razrieđenog alkohola i starog octa, u kojem ima gljivica za vrenje. Ta smjesa je ugrijana na 25^0 do 30^0. Kroz gornju sitastu pregradu prolazi smjesa polagano preko pamučnih fitilja u srednji dio, gdje se nalaze bukove strugotine. Preko njihove velike površine polagano prolazi alkohol i mieša se sa zrakom (kisikom), koji dolazi kroz rupe izbušene na kaci iznad donje sitaste pregrade. Tu se



Sl. 112. *Kaca za dobivanje octa*

*

postupno alkohol oksidira u octenu kiselinu i kaplje na donji dio, a iz ovoga se može pustiti, da izteče na ciev sa strane. Tako se i iz vina dobiva vinski ocat.

Octena kiselina dobiva se i kod suhe destilacije drva. Danas ima zato modernih uređaja (na pr. u tvornici u Tesliću u Bosni).

P. 270. Neutraliziramo octenu kiselinu s NaOH i izparimo tekućinu. Dobiva se biela sol octene kiseline, natrijev acetat:



$$CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$$

Octena kiselina služi u kuhinji, za priređivanje boja i za neke lieкove. Acetati (Al, Cr i Fe) služe kao močila za bojadisanje tkanina.

P. 271. Otopini natrijeva acetata dodamo par kapi otopine željeznog klorida $FeCl_3$. Otopina se oboji kao krv crveno od feriacetata.



$$FeCl_3 + 3\,CH_3COONa \rightarrow (CH_3COO)_3 \cdot Fe + 3\,NaCl$$

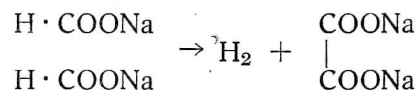
P. 272. Octenoj kiselini dodamo H_2SO_4 i kap po kap otopine $KMnO_4$. Boja se ne promieni, jer octena kiselina nema reduktivnih sposobnosti.

P. 273. Kušalica se učvrsti u stalku, metne se u nju čista octena kiselina (t. zv. ledeni ocat) i ugrije do vrenja. Sad se mogu pare octene kiseline zapaliti, pa gore slabo svietlim modrim plamenom.

U dodiru s bakrom stvara octena kiselina otrovni bakreni acetat, zato treba paziti kod bakrenih posuda za jelo. Olovni acetat ima sladak okus, pa se zove olovni šećer. Vrlo je otrovan. Aluminijev acetat se upotrebljava za obloge kod oteklina.

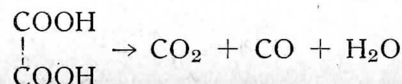
Mliečna kiselina. Ova kiselina ima sastav $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$, dakle ima u svojoj molekuli i alkoholnu i karboksilnu skupinu, zato se zove a l k o h o l o k i s e l i n a ili o k s i-k i s e l i n a. Bezbojna gusta tekućina, bez mirisa, jako kisela. Ima je u životinjskim sokovima (u mišićima), a nastaje u tvarnoj izmjeni, kod kiselog vrenja u kiselom mlieku i kiselom kupusu i repi. Soli joj se zovu laktati. Upotrebljava se za pravljenje nekih bezalkoholnih pića i u bojadisarstvu.

Oksalna kiselina, COOH · COOH. To je dvobazična kiselina, koje ima u tjelesnim sokovima i u različitim biljkama u obliku soli (oksalata). Dvobazična je i čini dva niza soli. Ledi se s dvie molekule vode. Otrovna je i ona i njezine soli. Upotrebljava se u bojadisarstvu. Dobiva se grijanjem do 400⁰ iz kalijeva ili natrijeva formiata:



$$\begin{matrix} H \cdot COONa \\ H \cdot COONa \end{matrix} \rightarrow H_2 + \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

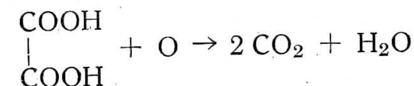
P. 274. Kad oksalnu kiselinu grijemo, ona izhlapljuje, a da ne pougljeni, jer se razpada na CO_2, CO i H_2O.



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

P. 275. Prelijemo oksalnu kiselinu koncentriranom H_2SO_4 i malo ugrijemo. Razpada se, kao i u prijašnjem slučaju, pa se CO može zapaliti, a CO_2 se dokaže vapnenom vodom.

P. 276. Vodenu otopinu oksalne kiseline zakiselimo sa H_2SO_4 i dodamo kap po kap otopine $KMnO_4$. Ova otopina oksidira oksalnu kiselinu i pri tom se odbojadiše.



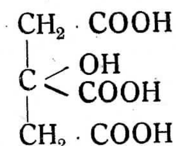
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O$$

Jantarna kiselina, COOH · CH₂ · CH₂ · COOH. Nalazi se u jantaru, nekim vrstama smeđeg ugljena, smolama i biljkama. Ima neugodan i kiseo miris, ledi se.

Jabučna kiselina, COOH · CHOH · CH₂ · COOH. Ima je u biljkama. Upotrebljava se u medicini.

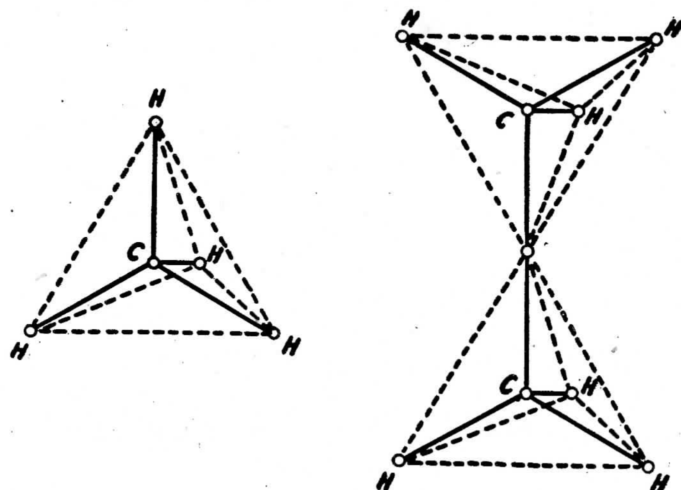
Vinska kiselina, COOH · CHOH · CHOH · COOH. Ima je u grožđu i u drugom voću. Ledi se u prozirnim prizmama. Soli joj se zovu tartarati. Dobiva se iz s i r o v o g v i n s k o g k a m e n a (birse ili sriješa). To je kalijev kiseli tartarat $C_4H_5O_6K$. Vinska se kiselina upotrebljava u bojadisarstvu, a zajedno s natrijevim kiselim karbonatom u t. zv. šumećim praščima. S e i g n e t t e o v a s o l je kalijev-natrijev tartarat $C_4H_4O_6KNa \cdot 4\,H_2O$. Kalijev antimonil-tartarat $C_4H_4O_6K \cdot SbO$ upotrebljava se u medicini za prisilno povraćanje.

Limunska kiselina. Dobiva se iz nezrelih limuna i upotrebljava kod bojadisanja tkanina i kod tvorenja bezalkoholnih pića.

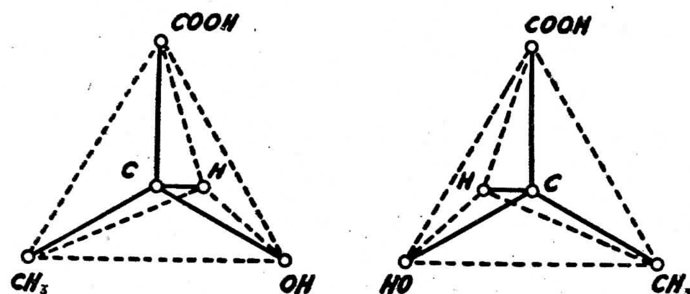


Optički aktivne tvari. Kod mliečne kiseline se našlo, da ima više izomernih oblika, najprije dva: α-oksipropionska kiselina $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ i β-oksipropionska kiselina $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Prva dolazi u kiselom mlieku i u mišićima, a druga je sintetički proizvod. Kod prve kiseline se našlo, da ima tri oblika: jedan zakreće ravninu polariziranog svietla na desno, drugi zakreće na lievo, a treći ne zakreće. Našlo se mnogo drugih organskih tvari, koje su zakretale ravninu polariziranog svietla bilo na jednu, bilo na drugu stranu. Takve tvari zovu se o p t i č k i a k t i v n e t v a r i. Našlo se, da se u svim optički aktivnim spojevima nalazi barem jedan ugljikov atom, čije su valencije vezane s četiri različita atoma ili atomne skupine. Takav se ugljikov atom zove a s i m e t r i j s k i.

Na pr. mliečna kiselina		$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$
jabučna	„	$COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$
vinska	„	$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$



Sl. 113. *Model metana i etana.*



Sl. 114. *Stereoizomerija mliečne kiseline*

Po Kekuléu predočujemo si ugljikov atom tako, da ga zamišljamo postavljenog u težište pravilnog tetraedra, a valencije su mu upravljene prema vrhovima tetraedra. Tako si možemo predočiti model metana i etana (sl. 113.). Budući da su sve valencije ugljikove zasićene vodikovim atomima, nema razlike, kako god postavimo te modele. Ali ako su te valencije zasićene različitim atomima i skupinama, onda su moguće dvie kombinacije, koje stoje jedna prema drugoj kao predmet i slika u ogledalu, na pr. kod mliečne kiseline (sl. 114.). Mjesto takvog modela možemo te stereoizomerne oblike predočiti i projicirane u ravninu:



$$CH_3 - \underset{H}{\overset{COOH}{C}} - O - H \qquad H - O - \underset{H}{\overset{COOH}{C}} - CH_3$$

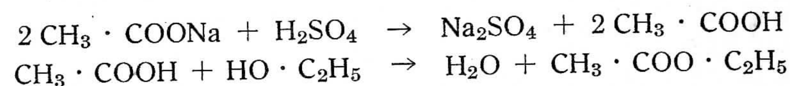
d — mliečna kis. 1 — mliečna kis.

d — i l — su kratice za desno i lievo.

Vježbe: 1. Jesu li organske kiseline tako jake kao anorganske? 2. Kako se pravi ocat u kućanstvu? 3. Pogledaj kod kiselina, koja ima asimetrički C-atom i koliko ih koja ima.

ESTERI

Etilni ester octene kiseline. *P. 277.* Bezvodnom natrijevom acetatu dodamo uz protresivanje malo etilnog alkohola i par kapi konc. H_2SO_4 i malo ugrijemo. Nastaje etilni ester octene kiseline (etilni acetat), koji se pozna po svojem voćnom mirisu (zapravo po starom vinu).

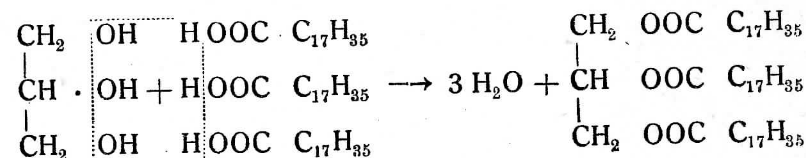


$$2\,CH_3 \cdot COONa + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,CH_3 \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot COOH + HO \cdot C_2H_5 \rightarrow H_2O + CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Taj se proces zove e s t e r i f i k a c i j a. Sličan je neutralizaciji kiselina i baza. Vodikov atom iz kiseline i hidroksilna skupina iz alkohola daju vodu, a ostatci iz kiseline i alkohola vežu se u spoj, koji zovemo esterom. Ester reagira neutralno i nije elektrolit. Djelovanjem vode razpada se. Stvaranje estera je prema tome povratan (okretljiv) proces, pa se po zakonu o djelovanju masa pospješuje, ako se uklanja nastala voda. To čini higroskopna sumporna kiselina.

Esteri nižih kiselina i alkohola su tekućine ugodnog mirisa, pa se upotrebljavaju kao v o ć n e e s e n c i j e. Izoamilni acetat $CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ ima miris kao kruške, a etilni ester maslene kiseline (etilbuftirat) $C_3H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5$ miriše kao ananas.

Masti i ulja. To su prirodni esteri, koji se nalaze u životinjama i biljkama, i to esteri glicerina s palmitinskom, stearinskom, oleinskom i nekim drugim visoko molekularnim mastnim kiselinama. Na pr.:

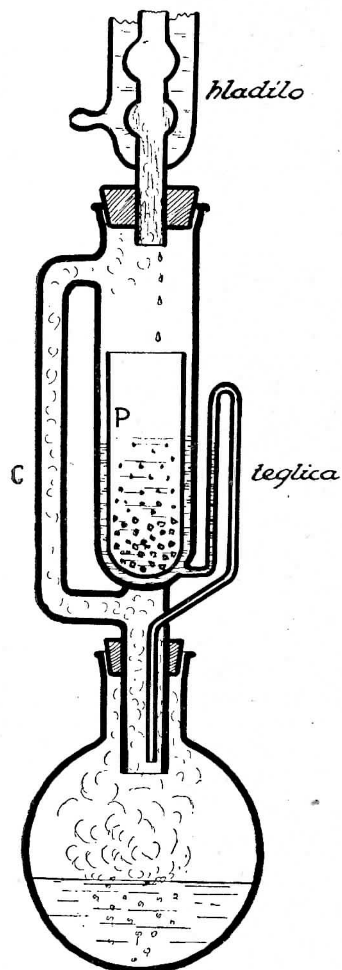


$$\begin{matrix} CH_2\ OH & H\,OOC\ C_{17}H_{35} & & CH_2\ OOC\ C_{17}H_{35} \\ CH\ \cdot OH & +\ H\,OOC\ C_{17}H_{35} & \longrightarrow 3\,H_2O + & CH\ \ OOC\ C_{17}H_{35} \\ CH_2\ OH & H\,OOC\ C_{17}H_{35} & & CH_2\ OOC\ C_{17}H_{35} \end{matrix}$$

glicerin + stearinska kis. → voda + tristearin (mast)

Ako u masti ima više estera palmitinske i stearinske kiseline, onda je kruta, kao na pr. goveđi i ovčji loj, kokosova i palmova mast. Ako ima više estera oleinske kiseline, onda je mast tekuća, na pr. maslinovo ili riblje ulje. Polukrute su masti svinjska mast i maslac. U maslacu dolaze uz gliceride palmitinske, stearinske, oleinske još i gliceridi maslačne, kapronske i kaprilne kiseline. Osim spomenutih masti važne su guščija mast, koštana mast, ulje od papaka, jetreno ulje, kakaoov maslac, sezamovo, repičino, bademovo, ricinusovo, konopljeno i laneno ulje. Životinjske masti dobivamo taljenjem sala. Biljne masti i ulja dobivamo tieštenjem sjemenaka i plodova i ekstrakcijom s organskim otapalima, u kojima se masti otapaju (tetraklormetan, benzin, benzol, ugljični disulfid i t. d.). Ostatci iza tieštenja i ekstrahiranja se upotrebljavaju kao krma (hrana za stoku).

P. 278. U bocu za kuhanje metnemo neko otapalo za mast, začepimo čepom, u kojem je učvršćen Soxhletov aparat za ekstrahiranje, a na taj aparat dolazi hladilo. U aparatu se nalazi porozna posuda P (sl. 115.), u koju se metne tvar, iz koje želimo ekstrahirati mast (samljeveni orasi,



Sl. 115. *Soxhletov aparat za ekstrahiranje*

bundevine sjemenke i sl.). Zagrijemo otapalo, ono vrije i pare idu širokom cievi C u aparat i u hladilo; u hladilu se kondenziraju i kaplju u poroznu posudu na tvar, iz koje otapaju mast. Kad u aparatu otapalo dođe do određene visine, onda automatski prieđe teglicom natrag u bocu. Ali s otapalom je prešla i otopljena mast, pa ona sada ostaje u boci, jer ponovno prelaze samo pare čistog otapala, koje opet otapaju i tako redom kruži otapalo, dok ne otopi sve, što je moglo.

Masti su netopive u vodi, ali se dadu u njoj razmutiti u emulziju. Mlieko je prirodna emulzija masti.

P. 279. Otopini broma u ledenom octu (čistoj octenoj kiselini) dodamo otopine stearina u ledenom octu. Ne odbojadiše se. (Kupovni stearin sadrži uz stearinsku kiselinu još i palmitinsku).

P. 280. Otopini broma u ledenom octu dodamo otopinu maslinova ulja u ledenom octu (1 ccm ulja + 3 ccm octa). Odbojadiše se.

Masti služe kao hrana, a u tehnici za prirediivanje sapuna, svieća, lakova, firnisa, u kožarstvu.

Hidriranje masti (ulja). Mnoga ulja, kojih ima u velikim količinama, kao na pr. riblje ulje, ne mogu se uzeti za hranu, a nisu dobra ni za tehničku obradu, jer imaju nezasićene kiseline u sebi. Danas se takva ulja pretvaraju u kruta po metodi njemačkog kemičara Normanna tako, da se na njih djeluje vodikom kod 150°—200° uz visok tlak i nikalj kao katalizator. Vodik se veže na dvostruke veze, pa se takav postupak zove hidriranje. Kod toga ujedno izgube ta ulja i svoj gadni miris, pa se mogu preraditi na jestive masti (margarin).

Sinteza mastnih kiselina. Spomenuli smo, kako se kod sinteze benzina dobiva i parafin. Ovaj se metne u 8 m visoke i 2,5 široke posude iz čelika, u kome ima Cr, Ni i Pt, pa se kod 115° duše zrak ili kisik i time se oksidira u mastne kiseline. Na pr.



$$C_{17}H_{35} \cdot CH_3 + 3\,O \rightarrow C_{17}H_{35} \cdot COOH$$

Pišemo $C_{17}H_{35} \cdot CH_3$ mjesto $C_{18}H_{38}$, da se vidi proces. Iz tih mastnih kiselina pravi se sapun, a moći će se praviti i masti. Umjetna jestiva mast i umjetni maslac prave se iz govedeg loja. U umjetnom maslacu m a r g a r i n u nema kapronske i kaprilne kiseline i vitamina kao u prirodnom maslacu.

Sušiva i nesušiva ulja. *P. 281.* Na staklenoj ploči razmažemo kap maslinova ulja i kraj toga kap lanenog ulja. Poslije nekoliko dana skrutne se laneno ulje u prozirnu kožicu, a maslinovo ne. Ona ulja, u kojima ima više triglicerida nezasićenih kiselina, oksidiraju se utjecajem zraka i polimeriziraju, pa se zato stvrdnu. To se t. zv. sušiva ulja: laneno, konopljeno, makovo, orahovo i ricinusovo. To sušenje se ubrzava dodavanjem malih količina soli ili oksida olova i drugih kovina, t. zv. s i k a t i v a. Laneno ulje s takvim dodatcima zove se f i r n i s. Miešanjem firnisa s bojama dobivaju se u l j a n e b o j e. Platno namočeno lanenim firnisom ne propušta vodu, pa se upotrebljava za zaštitna odiela protiv bojnih otrova. F i r n i s se na zraku oksidira i prelazi u čvrstu i žilavu masu l i n o k s i n. Kad se linoksinu doda smole, pa se raztali i doda još praha od pluta i boje, onda se dobije l i n o l e u m, koji se pod tlakom nanosi na tkanine od jute.

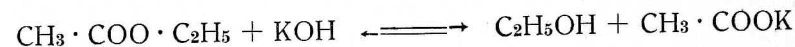
Vosak. Voskovi su esteri mastnih kiselina s jednohidroksilnim visoko molekularnim alkoholima, a ima u njima i nekih slobodnih mastnih kiselina i ugljikovodika. U pčelinjem vosku ima estera palmitinske kiseline i miricilnog alkohola:



$$C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{30}H_{61}$$

i slobodne cerotinske kiseline. Izbieljeni vosak upotrebljava se za svieće i za mazanje p a r k e t a. K a r n a u b a - v o s a k izlučuje se na lišću brazilianske voštane palme. M a s t z a c i p e l e je smjesa karnauba-voska, čađe i terpentinskoga ulja.

Saponifikacija. *P. 282.* Malo etilacetata ugrijemo s dvostrukom količinom konc. KOH. Miris etilacetata nestane. Ester se utjecajem lužine razpada u alkohol i sol kiseline. Taj proces se zove saponifikacija.

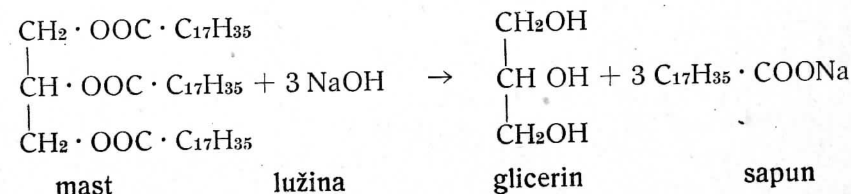


$$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + KOH \longleftarrow\!\!\longrightarrow C_2H_5OH + CH_3 \cdot COOK$$

P. 283. 10 ccm ricinusova ulja ugrijemo sa 30 ccm 40%-ne NaOH u boci uz protresivanje sve dotle, dok tekućina ne postane bistra.

P. 284. Jedan dio dobivene tekućine metnemo u vodu i protresujemo. Nastaje sapunica.

P. 285. Malo tekućine otopimo u mnogo vode i dodamo obične soli. Izlučuje se sapun. Masti se kuhanjem s lužinom razpadaju u glicerin i soli mastne kiseline, t. j. sapune:



$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OOC \cdot C_{17}H_{35} \\ | \\ CH \cdot OOC \cdot C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2 \cdot OOC \cdot C_{17}H_{35} \end{array} + 3\,NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,C_{17}H_{35} \cdot COONa$$

mast **lužina** **glicerin** **sapun**

Natrijev sapun je tvrdi sapun, obični sapun za pranje, a kalijev sapun je mekan i upotrebljava se za pranje sukna, vune i podova. Aluminijevi

sapuni služe za impregniranje tkanina, a olovni sapuni kao melemi ili flasteri.

P. 286. Otopini sapuna dodamo olovnog acetata, pa se iztaloži mekani, plastični olovni sapun.

Za proizvodnju natrijevih sapuna kuha se u željeznim kotlovima mast, loj, koštana mast, palmova mast, oleinska kiselina ili kolofonij s NaOH ili Na_2CO_3. Sapun ostaje u otopini skupa s lužinom i glicerinom koloidno otopljen. Dodavanjem soli izluči se sapun na površinu, pa se odieli, prekuha i lieva u kalupe. To je jedri sapun. Ako se ne metne sol, skrutne se sva masa u t. zv. punjeni sapun. Taj je jeftiniji, ali i manje vriedan. Sapunima dodaju boje i mirise, pa se dobiju toaletni sapuni. Kad se dodaju kakva dezinfekciona sredstva, dobiju se medicinski sapuni. Sapunima dodaju vodenog stakla, boraksa, krede, milovke i t. d. Sad se prave i sapunski praškovi. Neki od njih imaju sredstva, koja odpuštaju kisik (perborat), pa djeluju oksidaciono (persil, radion).

Pranje. *P. 287.* Protresujemo malo ulja s vodom u jednoj kušalici, a u drugoj malo ulja s otopinom sapuna. U prvoj kušalici emulzija se ne drži dugo, a u drugoj se **drži dugo.**

P. 288. Malo čađe mućkamo s vodom u jednoj kušalici, a s otopinom sapuna u drugoj. Ista pojava kao u prijašnjem slučaju.

P. 289. U otopinu sapuna u destiliranoj vodi metnemo crveni lakmusov papir; pomodri.

Koloidno otopljeni sapun adsorbira nečistoće, pa se onda lako u vodi izperu.

P. 290. Otopini sapuna u destiliranoj vodi dodamo u suvišku otopine neke magnezijeve ili kalcijeve soli. Načini se pahuljasti bieli talog, a tekućina se više ne pjeni. Kod pranja u tvrdoj vodi najprije se taložе netopivi kalcijevi i magnezijevi sapuni. Kad se iztalože podpuno iz vode kalcij i magnezij, onda tek sapun djeluje. Tako se kod pranja tvrdom vodom troši mnogo sapuna.

Stearin. *P. 291.* Otopini sapuna u destiliranoj vodi dodamo razriеđene H_2SO_4. Talože se slobodne mastne kiseline.

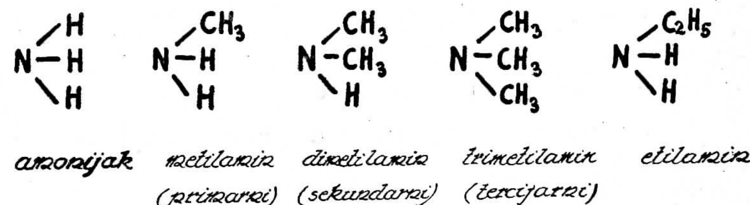
Tako se mogu i naveliko dobivati mastne kiseline. Stajanjem se odvoje kruta palmitinska i stearinska kiselina kao tehnički stearin od tekuće oleinske kiseline, koja se sasvim odieli tieštenjem. Stearin se upotrebljava za pravljenje svieća. Miešaju ga s parafinom. Stienj (fitilj) izplete se od mnogo pamučnih niti, pa se kod gorenja savija na stranu. Osim toga namače se u otopinu amonijeva fosfata i sulfata, pa jednoličnije izgara i odpada.

Mastne kiseline dobivaju se danas iz masti i ulja grijanjem s vodom i nešto cinkova oksida pod tlakom od 8 do 10 atm. u hermetički zatvorenim kotlovima, t. zv. autoklavima. Masti se razpadaju u mastne kiseline i glicerin. To je t. zv. ciepanje masti.

Vježbe: 1. Koje su ti poznate masti (životinjske i biljne)? 2. Koje fiziološko značenje imaju masti u tielima životinja i biljaka? 3. Koliko vodika treba teoretski, da se otvrdne 1 kg trioleina? 4. U kojem se uteznom odnosu moraju uzeti mast i NaOH kod pravljenja sapuna?

DUŠIKOVI ORGANSKI SPOJEVI

Amini. To su spojevi, koji se odvode od amoniaka tako, da se u amoniaku zamjenjuju vodikovi atomi alkilima, na pr.



Amini nastaju kod suhe destilacije drva i ugljena, a ima ih i u nekim biljkama i u sleđevoj salamuri. Niži članovi su zapaljivi plinovi, a viši tekućine. Otapaju se u vodi. Imaju bazična svojstva, pa čine s kiselinama soli, na pr. $C_2H_5 \cdot NH_2HCl$ etilamin-klorhidrat.

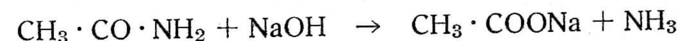
P. 292. Etilamin-klorhidratu dodamo otopine NaOH. Oslobađa se etilamin, koji izlazi, kad grijemo kušalicu. Ima amoniaku sličan, ali riblji miris. Može gorjeti.

Amidi. Kad se u molekuli kiseline zamieni hidroksilna skupina karboksila s t. zv. amino-skupinom (NH_2), onda nastanu kiselinski amidi. Na pr. iz octene kiseline nastaje acetamid:



To su kruti spojevi, koji se po svojstvima razlikuju od amina.

P. 293. Malo acetamida ugrijemo s otopinom NaOH. Izlazi amoniak i nastaje natrijev acetat:



$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NaOH \rightarrow CH_3 \cdot COONa + NH_3$$

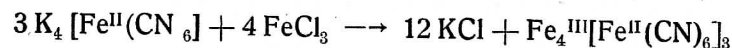
Cianski spojevi. Spojevi, u kojima se nalazi skupina —CN, zovu se cianski. Dician je otrovni plin, sastava C_2N_2, dakle je sastavljen iz dva ciana. Razpadanjem amigdalina, kojeg ima u gorkim bademima i u jezgrama koštica trešanja, šljiva i bresaka, nastaje cianovodik HCN (cianovodična kiselina). Ona je jedan od najopasnijih otrova, od kojeg već 0,05 g ubija čovjeka. Vrlo je izparljiva tekućina. Upotrebljava se za dezinsekciju (uništavanje štetnih kukaca), a u ratu se upotrebljava kao bojni otrov. Ima miris gorkog badema. Soli se zovu cianidi.

Kalijev cianid, KCN, poznat je pod imenom ciankalij kao žestok otrov. Kalijev i natrijev cianid upotrebljavaju se u fotografiji, kod galvanskog pozlaćivanja i posrebrivanja i za dobivanje zlata i srebra. Kalijev ferocianid $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ nije otrovan. Kristali su žute

boje, dobivaju se kao sporedan proizvod kod pravljenja razsvjetnog plina. Dodavanjem koje feri-soli dobiva se liepa modra boja. Kalijev fericianid $K_3Fe(CN)_6$ čini smeđe-crvene ledce. On je otrovan, jer se u želudcu razpada uz razvijanje cianovodika.

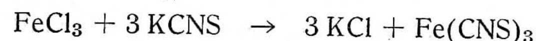
Cianska kiselina HOCN ima dva izomera: izociansku OCNH i fulminsku kiselinu CNOH. Soli fulminske kiseline zovu se fulminati i upotrebljavaju se kao t. zv. inicialni eksplozivi u čahuricama (»kapslama«, da izazovu eksploziju drugih eksploziva. Kalijev tiocianat (rodanid) KSCN upotrebljava se u analitičkoj kemiji.

P. 294. Otopini kalijeva ferocianida dodamo otopine feriklorida, pa se načini modri talog berlinskog modrila.



$$3\,K_4\,[Fe^{II}(CN)_6] + 4\,FeCl_3 \longrightarrow 12\,KCl + Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$$

P. 295. Otopini kalijevog tiocianata dodamo otopine feriklorida, pa se dobiva kao krv crvena boja feritiocianata (ferirodanida):



$$FeCl_3 + 3\,KCNS \rightarrow 3\,KCl + Fe(CNS)_3$$

Ove dvie tvari služe kao reagensi na feri-soli.

Bjelančevine ili proteini. Bjelančevine su komplicirani organski spojevi, u kojima ima ugljika (50—55%), vodika (6,9—7,3%), kisika (19—24%) i dušika (15—19%), a u mnogim još i sumpora (0,3—2,4%) i fosfora. Ima ih ne samo u bjelanjku kokošjeg jajeta, nego i u mišićima, mlieku, vlasima, noktima, rogovima, koži, koštanom tutkalu, vuni i svili. One su bitne sastojine protoplazme i jezgre svake životinjske i biljne stanice. Biljke, koje imaju sposobnost asimilacije, grade si same sintezom bjelančevine, a životinje i ljudi dobivaju ih hranom. Građa im je vrlo zamršena, pa se ne zna ni molekularna težina. Dielimo ih na jednostavne i sastavljene bjelančevine ili proteide.

Jednostavne bjelančevine: 1.) Albumini: jajni, mliečni, krvni, mišićni i biljni. Oni se otapaju u hladnoj vodi i lede. 2.) Globulini: mišićni globulin, fibrinogen iz krvi, koji se u dodiru sa zrakom skrutne u fibrin, legumin iz mahunarka, ljepivo iz pšeničnog brašna ili gluten. Oni se ne otapaju u vodi, nego u razrieđenim otopinama soli i razrieđenim alkalijskim lužinama. 3.) Skleroproteini: keratini (u kosi, koži i noktima) i glutini (u želatini i koštanom tutkalu). Oni kuhanjem u vodi nabubre i stale se kod grijanja u ljepljive tekućine.

Sastavljene bjelančevine ili proteidi: 1.) Kazein, u kojem ima fosfora (0,85%). Mliečni kazein je soli slični spoj netopivog kazeina s vapnom. Ne zgruša se kod grijanja, nego dodatkom kiselina ili vrenjem. Tehnički se upotrebljava za dobivanje umjetnih krutih masa i za kazeinsku vunu ili mliečnu vunu (na pr. talijanski lanital). 2.) Nukleoproteidi, koji izgrađuju stanične jezgre. U njima su spojeni proteini i nukleinske kiseline. 3.) Kromoproteidi, koji se sastoje iz proteina i neke boje, na pr. hemoglobin iz krvi, u kojem ima željeza, i klorofil (listno zelenilo), u kojem ima magnezija.

Za pokuse s bjelančevinama razmutimo bjelanjak kokošjeg jajeta u vodi (u peterostrukoj količini) i profiltriramo kroz platno. Dobijemo koloidnu otopinu.

P. 296. Otopinu bjelanjka zakiselimo vrlo malo s par kapi octene kiseline i ugrijemo. Taloži se pahuljasti talog. Taj se talog ne otapa ponovnim razrjeđivanjem s vodom.

P. 297. Otopini bjelanjka dodamo krutog amonijeva sulfata $(NH_4)_2SO_4$. Izluče se biele pahuljice, koje se ponovno otapaju kod razrjeđivanja vodom.

P. 298. Otopini bjelanjka dodamo otopine sublimata $HgCl_2$. Nastaje talog. Bjelanjak i mnoge kovinske soli vežu se međusobno, pa se zato bjelanjak i daje kao protuotrov kod trovanja sublimatom i drugim kovinskim solima.

P. 299. Otopini bjelanjka dodamo otopine tanina, nastaje talog. Važno kod učinjanja kože!

P. 300. Otopini bjelanjka dodamo dosta absolutnog alkohola, nastaje talog.

P. 301. Otopini bjelanjka dodamo formalina, nastaje talog.

P. 302. Otopini bjelanjka dodamo HCl ili H_2SO_4, nastaje talog.

P. 303. Otopini bjelanjka dodamo nekoliko kapi koncentrirane HNO_3. Kad grijemo, obojadiše se otopina žuto (ksantoproteinska reakcija).

P. 304. Otopini bjelanjka dodamo otopine NaOH i nekoliko kapi vrlo razrieđene otopine $CuSO_4$. Kad promućkamo, nastaje ljubičasta boja (biuretska reakcija).

P. 305. Otopini bjelanjka dodamo par kapi NaOH i jednu kap olovnog acetata i kuhamo. Otopina postaje crno-smeđa od izlučenog olovnog sulfida PbS (dokazivanje sumpora).

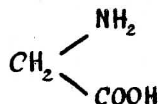
P. 306. Bjelanjak kuhamo s malo NaOH. Izlazi amoniak, koji se pozna po mirisu i po tome, što lakmus od njega poplavi (dokazivanje dušika).

P. 307. Sve te pokuse možemo ponoviti sa sokom od mesa, voća, krumpira i repe i sa sirutkom.

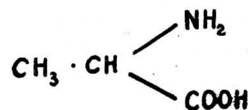
P. 308. Meso, rogovi, vlasi, brašno i sir daju kuhanjem sa NaOH ili sa CaO amoniak.

Razgrađivanje bjelančevina. U organizmima životinja i biljaka razgrađuju se bjelančevine na spojeve, koji imaju manje molekule. Razgrađivanjem u probavnom traktu dobivaju se peptoni, polipeptidi i aminokiseline. Iz aminokiselina odcjepljuje se amoniak i kao rezultat vrlo složenih procesa nastaju mastne kiseline. To se dešava već u jetrima i bubrezima. Iz amoniaka i ugljičnog dioksida nastaje karbamid ili mokraćevina, koja se izlučuje u mokraći i koja je zadnji proizvod razgradnje u životinjskom organizmu. Ako je hrana mesna, t. j. ako ima mnogo staničnih jezgara, onda iz nukleinskih kiselina nukleoproteida nastaje mokraćna kiselina, koja je težko topiva.

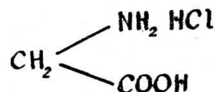
Amino-kiseline. Osnovna iztraživanja o razpadanju bjelančevina izvršio je njemački kemičar Emil Fischer (1852.—1919.) sa svojim učenicima. Dobiveno je pri tom oko 20 različitih amino-kiselina. Najjednostavnija amino-kiselina je aminooctena kiselina ili glikokol ili glicin:



a sliedeća je aminopropionska kiselina ili alanin:

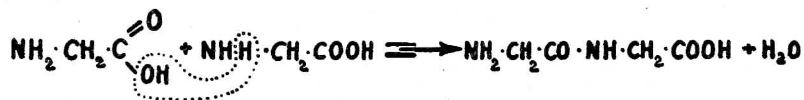


Amino-kiseline su amfoterni spojevi, jer mogu zbog NH_2-skupine reagirati kao baze, a zbog COOH-skupine kao kiseline. S kiselinama daje na pr. glicin spoj:



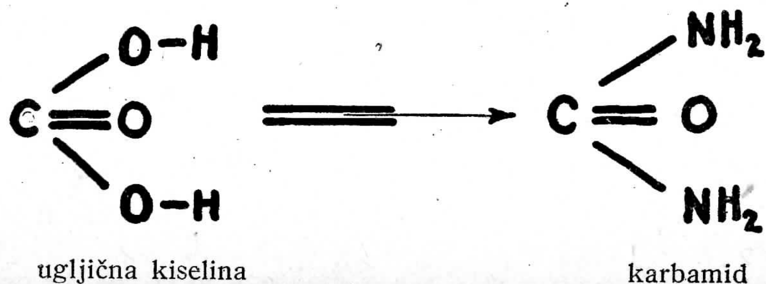
a s bazom daje spoj $CH_2 \cdot NH_2 \cdot COONa$.

Važno je, da se dvie molekule amino-kiseline mogu međusobno spojiti tako, da karboksilna skupina jedne djeluje na amino-skupinu druge.



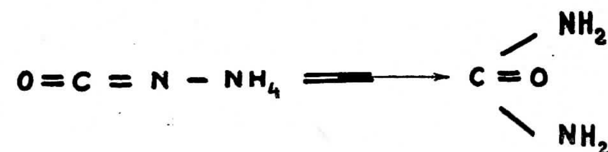
Nastaje glicilglicin, koji zovemo dipeptidom. Ako se više molekula spoji u niz, onda nastaju polipeptidi. Emil Fischer načinio je na umjetan način polipeptid iz 18 amino-kiselina s molekularnom težinom 1213. On je držao, da bjelančevine imaju strukturu polipeptida, ali danas se drži, da ima i drugih oblika vezanja u molekulama bjelančevina.

Karbamid (urea). Može se smatrati kao amid ugljične kiseline:



ugljična kiselina karbamid

Odrastao čovjek izlučuje dnevno u mokraći oko 30 g karbamida. U čistom je stanju karbamid biela, kruta, ledčana tvar. U vodi se otapa. Fridrich Wöhler ga je dobio izparivanjem vodene otopine amonijeva izocianata:



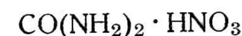
Danas se dobiva tehnički, kad se pod tlakom djeluje sa CO_2 na amoniak:



$$CO_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Upotrebljava se kao umjetno gnojivo, kod tvorenja eksploziva, boja i liekova. Djelovanjem aldehida nastaje umjetna kruta masa polopas.

P. 309. Koncentriranoj otopini karbamida doda se par kapi koncentrirane HNO_3. Izledi se težko topivi nitrat karbamida:



$$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$$

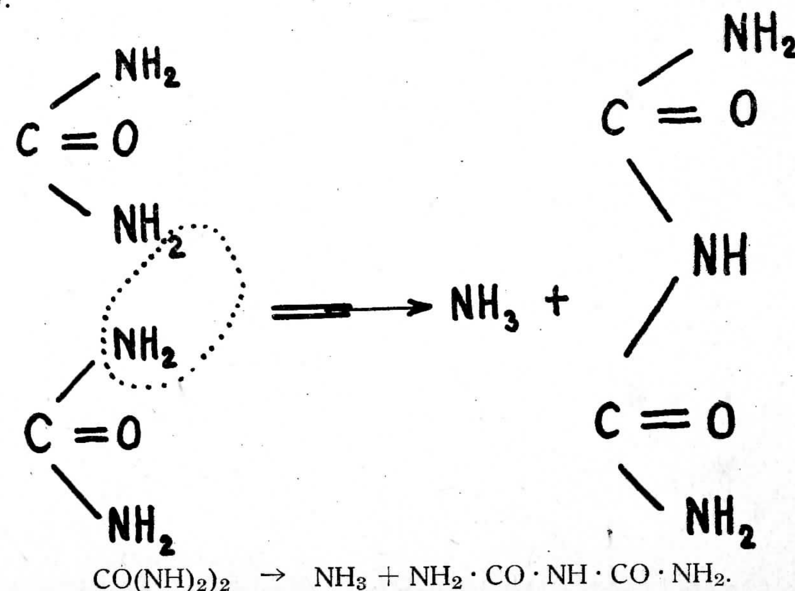
P. 310. Karbamid ugrijemo s otopinom NaOH. Izlazi amoniak:



$$CO(NH_2)_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,NH_3.$$

Ako sad zakiselimo smjesu, nastaje ugljična kiselina, koja se odmah razpada u H_2O i CO_2. NH_3 dokažemo lakmusom i mirisom, a CO_2 vapnenom vodom.

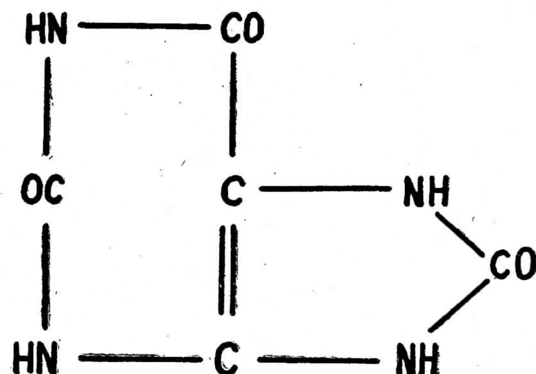
P. 311. Malo karbamida ugrijemo oprezno u suhoj kušalici, pa se najprije raztali, a onda se počne razpadati, i zato izlazi NH_3. Ostaje bieli ostatak, koji se zove biuret, jer nastaje iz dvie molekule karbamida (uree):



$$CO(NH)_2)_2 \rightarrow NH_3 + NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2.$$

Kad prestane razvijanje plina, pusti se, da se ohladi i skrutnutu talinu otopi u polovici kušalice vode. Otopini se doda 1 do 2 kapi otopine NaOH i nekoliko kapi vrlo razriedene otopine $CuSO_4$, pa nastane crveno-ljubičasta boja.

Mokraćna kiselina. Ona ima ovakav sastav:



Ako pogledamo u strukturnu formulu, onda vidimo, da mokraćna kiselina stoji u genetičkoj vezi s karbamidom, jer su dvie molekule karbamida sudjelovale kod sastavljanja molekule mokraćne kiseline (desni i lievi dio). Kod nekih bolesti, na pr. gihta, taloži se mokraćna kiselina u zglobovima, a od nje se stvaraju i kameni u mokraćnom mjehuru i bubrezima.

P. 312. Nekoliko zrnaca mokraćne kiseline prelijemo u porculanskom lončiću s nekoliko kapi koncentrirane HNO_3 i malenim plamenom oprezno grijemo pod digestorom, da se izpari do suha (kod 100°, najbolje na vodenoj kupelji). Kad se ohladi, dodamo ostatku nekoliko kapi koncentrirane NH_4OH. Nastane tamna boja poput trešnje. Ako dodamo otopine NaOH, prelazi u ljubičastu boju. To je t. zv. mureksidna reakcija.

Vježbe: 1. Kakva je razlika između amina i amida? 2. Zašto su bjelančevine važni spojevi? 3. Gdje smo već spominjali berlinsko modrilo?

UGLJIČNI HIDRATI

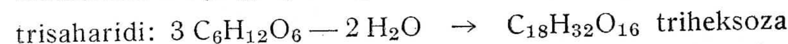
Podjela ugljičnih hidrata. Velika skupina važnih prirodnih spojeva zove se tim imenom. Ti su spojevi tako nazvani, jer u njima osim ugljika ima još samo vodika i kisika u istom odnosu kao u vodi. Zato imaju zajedničku formulu $C_n \cdot (H_2O)_m$. Kad je kemijski sastav ovih spojeva pobliže bio proučen i kod jednog niza tih spojeva sasvim razjašnjen, onda je naziv »ugljični hidrati« izgubio svoj prvotni smisao. Nađeni su i drugi spojevi, u kojima dolazi vodik i kisik u takvom odnosu, a opet ti spojevi imaju sasvim drugčija kemijska svojstva. Danas se ugljičnim hidratima nazivaju šećeri i šećerima srodni spojevi.

Ugljični se hidrati diele u tri velike skupine:

1.) J e d n o s t a v n i š e ć e r i i l i m o n o s a h a r i d i s obćom formulom $C_nH_{2n}O_n$. Imaju razgranat lanac od tri do deset ugljikovih atoma. To su prvi oksidacioni proizvodi višeatomnih alkohola. Oni, koji imaju aldehidsku skupinu, zovu se a l d o z e, a oni, koji imaju ketonsku skupinu, zovu se k e t o z e. Prema broju kisikovih atoma u molekuli zovu se trioze ($C_3H_6O_3$), tetroze ($C_4H_8O_4$), pentoze ($C_5H_{10}O_5$), heksoze ($C_6H_{12}O_6$) i t. d. U prirodi se nalaze pentoze i heksoze. Ostali su načinjeni umjetnim načinom. U vodi su lako topivi, a u organskim otapalima su teže topivi ili netopivi. Imaju sladak okus i daju aldehidske i ketonske reakcije. Najvažniji monosaharidi su heksoze: d e k s t r o z a (grožđani šećer, d-glukoza), koji je aldehid, l e v u l o z a (voćni šećer, fruktoza, l-glukoza), koji je keton, i g a l a k t o z a, koji je aldehid.

2.) S a s t a v l j e n i š e ć e r i (d i s a h a r i d i, t r i s a h a r i d i). Oni su vrlo srodni jednostavnim šećerima s obzirom na topivost, okus i mnoga kemijska svojstva. Nastaju kondenzacijom iz monosaharida, pri čemu izlazi voda. Tako iz heksoza nastaju t. zv. poliheksoze, na pr.:

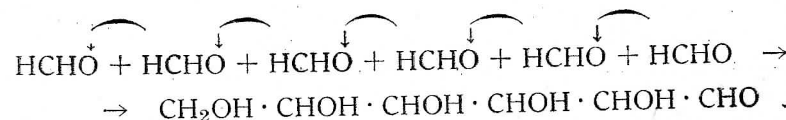




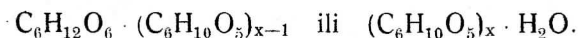
Najvažniji su disaharidi: s a h a r o z a (trščani ili repin šećer) sastavljen iz dekstroze i levuloze, l a k t o z a (mliečni šećer) sastavljen iz dekstroze i galaktoze, m a l t o z a, koja je sastavljena iz dvie dekstroze.

3.) P o l i s a h a r i d i. I za njih se uzima da su nastali odcjepljivanjem vode iz monosaharida, ali je broj monosaharidskih molekula, koje se kondenziraju, vrlo velik i nije tako poznat. Obća im je formula $(C_6H_{10}O_5)_x$: x je vrlo velik. Po svojim se svojstvima jako razlikuju od monosaharida. Najvažniji su: š k r o b, c e l u l o z a, g l i k o g e n i i n u l i n. Obrađivanjem s kiselinama ili vrenjem primaju vodu i razgrađuju se preko različitih međuprodukata sve do monosaharida (hidroliza polisaharida). Škrob, celuloza i glikogen daju dekstrozu, a inulin levulozu. Polisaharidi su ili netopivi u vodi (celuloza) ili daju koloidne otopine (škrob).

Spomenuli smo već kod formaldehida, da se u zelenoj biljci dešava fotosinteza formaldehida, koji se kao l a b i l n i proizvod osobito u nascentnom stanju, kondenzira u heksozu.



Heksoza analogno formaldehidu prelazi anhidridacijom i polimerizacijom dalje u škrob. Kod te anhidridacije iz dvie molekule heksoze izlazi jedna molekula vode, iz tri molekule heksoze dvie molekule vode, i. t. d., iz x molekula heksoza x—1 molekula vode. Tako bi se morala pisati formula škroba:



$$C_6H_{12}O_6 \cdot (C_6H_{10}O_5)_{x-1} \text{ ili } (C_6H_{10}O_5)_x \cdot H_2O.$$

Ali molekula škroba je velika molekula (makromolekula), pa ako je x = 2000, onda ne znači ništa, ako izostavimo jednu molekulu vode. To je vrlo mala pogrješka.

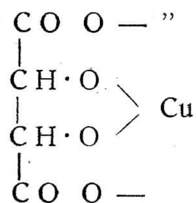
Dekstroza. Ima je u prirodi u svim sladkim plodovima, a osobito u grožđu i u medu (u smjesi s levulozom). U biljkama ima mnogo eterima sličnih spojeva dekstroze, t. zv. glukozida. Dolazi i u mokraći onih, koji boluju od šećerne bolesti. Dobiva se djelovanjem razriedenih kiselina na obični šećer ili škrob i vrenjem škroba.

P. 313. Ugrijemo malo dekstroze u kušalici s bakrenim oksidom, izlazi CO_2 i H_2O.

P. 314. Dodamo otopini dekstroze vapnenog mlieka iz svježe prirećenog $Ca(OH)_2$, pa se kalcijev hidroksid otapa. Uvedemo li sad u otopinu CO_2, taloži se gusti talog $CaCO_3$.

P. 315. Malo otopine $AgNO_3$ metnemo u čistu kušalicu i dodamo NH_4OH, dok se nastali talog ne otopi. Dodamo otopine dekstroze i ugrijemo, nastaje srebrno ogledalo. (Reduktivno djelovanje.)

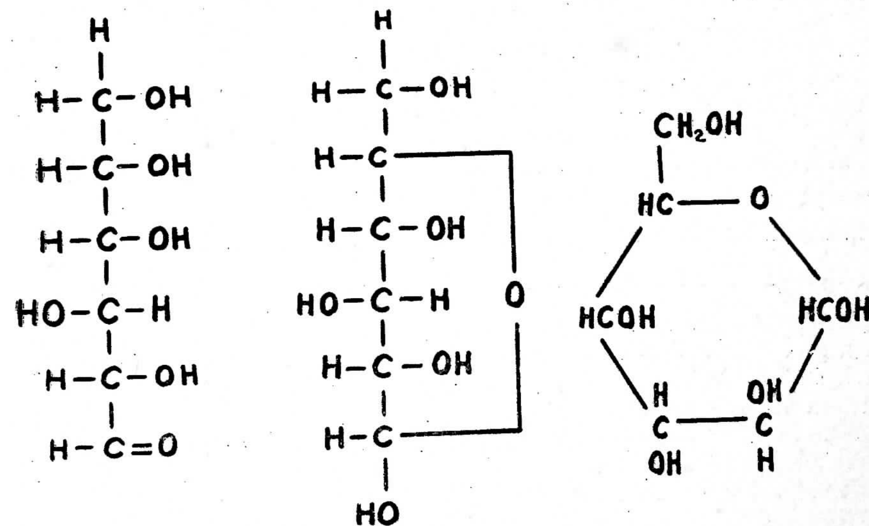
P. 316. Otopini dekstroze doda se Fehlingove otopine i ugrije. Nastaje žuto-crveni talog bakrenog oksida Cu_2O. To je t. zv. Trommerova reakcija, koja služi za kvantitativno određivanje dekstroze i drugih šećera. (Reduktivno djelovanje). Fehlingova se otopina načini uviek miešanjem jednakih dielova Fehlinga I i Fehlinga II neposredno pred reakciju. Fehling I je otopina 34,6 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u 500 ccm vode, a Fehling II je otopina 73 g Seignetteove soli i 50 g NaOH u 500 ccm vode. Seigneteova sol stvara s Cu iz $CuSO_4$ kompleksne anione jake modre boje:



i time sprečava taloženje $Cu(OH)_2$ s NaOH. Ovakve komplekse reducira dekstroza u Cu_2O.

P. 317. Doda li se otopini dekstroze isto toliko otopine jake lužine i zagrije do vrenja, obojadiše se žuto, zatim smeđe i osjeti se miris po karamelima (kao prigorenom šećeru). To je Moorova reakcija osnovana na oksidaciji dekstroze.

Destroza je manje sladka od običnog šećera. S kovinama čini spojeve s karakterom alkoholata. Ti se spojevi zovu saharati. U njezinoj molekuli ima i alkoholnih skupina, ali i aldehidskih. Prema najnovijim iztraživanjima ima uviek dvie vrste molekula u dekstrozi: otvorenih lanaca i prstena, kod kojih služi kao spona kisikov atom (između drugog i šestog C-atoma):



Saharoza. Ima je u malim količinama u svim sladkim plodovima, a poglavito u soku šećerne trske i šećerne repe.

P. 318. Dodamo saharozi malo bakrenog oksida i grijemo, izlazi CO_2 i H_2O.

P. 319. Dodamo saharozi vapnenog mlieka, ista pojava kao i kod dekstroze.

P. 320. S otopinom saharoze pokušamo reducirati $AgNO_3$. Ne ide.

P. 321. S otopinom saharoze pokušamo reducirati Fehlingovu otopinu. Ne ide.

P. 322. Otopini saharoze dodamo nekoliko kapi HCl i kuhamo neko vrieme, pa načinimo s NaOH otopinu slabo alkaličnom. Dodamo Fehlingove otopine. Nastaje crveno-smeđi talog bakrenog oksida. Saharoza se kuhanjem s razriedenim kiselinama razpada u dekstrozu i levulozu. Zato se poslije kuhanja s HCl može reducirati Fehlingova otopina. Tako dobivena smjesa dekstroze i levuloze zove se i n v e r t n i š e ć e r. Saharoza je optički aktivna tvar. Ta se pojava zove inverzija, jer se poslije razpadanja svjetlost zakreće u protivnom smjeru. Kod proizvodnje šećera pazi se, da ne dođe do inverzije, jer se inverteni šećer na ledi dobro.

P. 323. Grijemo saharozu u kušalici. Dobivamo karamel. Jačim grijanjem šećer pougljeni. Tali se kod 160°, a karamel prelazi kod 200°.

Saharoza se lako topi u vodi, a u alkoholu težko, a u eteru se ne topi. Ledi se u bezbojnim prizmama. Spaja se s oksidima nekih kovina u saharate. I s nekim solima se spaja u ledčane spojeve, na pr. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Kod nas se š e ć e r dobiva iz š e ć e r n e r e p e. Repa se opere i izreže na rezance, a iz njih se vrućom vodom izcrpljuje sladki sok u posebnim posudama, zvanim difuzeri. Da ne bi došlo do inverzije, uklanjaju se odmah iz soka kiseline pomoću vapnenog mlieka. To je t. zv.

lučenje. Sataracijom t. j. uvođenjem CO_2 uklanja se suvišno vapno. Sad se procjeđuje u prešama za cjeđenje i prociedeni sok izparuje u vakuum-spravama pod sniženim tlakom. Izledi se šećer, koji se odieli centrifugama. Kad se iz soka (sirupa) ne ledi više šećer, ostane ga ipak još 50%. Taj se sirup zove melasa i upotrebljava se kao sirovina za dobivanje alkohola. Šećer se dalje rafinira, čisti, otapanjem u vodi i procjeđivanjem kroz koštani ugalj. Dobiva se u kockama, glavama, prahu i ledcima. Kandis se dobiva iz sirupa.

Maltoza se stvara u sjemenkama žita kod klijanja.

Laktoza se nalazi u mlieku sisavaca (4—5%).

Škrob. U biljkama se škrob nakuplja kao rezerva u različitim dielovima biljke. Sastoji se od zrnaca, koja su za svaku biljku karakteristična. Dobiva se tehnički iz krumpira, riže, kukuruza i pšenice tako, da se material smrvi, uzmuti u vodi, propere i ocjeđuje kroz fina sita. Tako se odiele škrobna zrnca od ostalih dielova stanica. Upotrebljava se za pravljenje hrane, proizvodnju alkohola, dekstrina, maltoze i dekstroze, za škrobljenje rublja i u kozmetici.

P. 324. Malo škroba mućkamo s vodom u kušalici. Nastaje mliečni mutež, jer se škrob ne topi u hladnoj vodi. Uzmućeni škrob ulijemo uz miešanje u čašu, u kojoj se nalazi peterostruka količina vrele vode. Nastaje koloidna otopina škroba, »škrobno ljepilo.«

P. 325. Jednu kap toga ljepila razriedimo s polovicom kušalice vode i dodamo nekoliko kapi otopine joda u kalijevu jodidu. Nastaje intenzivna modra boja.

P. 326. Malo otopine škroba ugrijemo s Fehlingovom. otopinom Škrob ne reducira.

P. 327. Malo topine kuhamo neko vrieme s nekoliko kapi HCl, zatim načinimo lužnatom s malo NaOH i ugrijemo s Fehlingom. Sad reducira, jer se škrob razpao u dekstrozu.

P. 328. U kušalici grijemo 3 g škroba uz neprestano protresivanje sve, dok masa ne postane slabo žuta. Kad se ohladi, dodamo 10 ccm vode, protresemo i filtriramo. Filtratu dodamo otopine joda u kalijevu jodidu. Oboji se smeđe-ljubičasto. Djelomičnim razgrađivanjem škroba nastao je d e k s t r i n, koji se otapa u hladnoj vodi. Dekstrina ima u kori hljeba. On je slađi od škroba. Dekstrin se upotrebljava kao ljepilo za marke, etikete i kuverte, dodaje se tinti, da bude gušća i da se ne razlieva.

Glikogen. Nalazi se kao pričuvno tvorivo u jetrima, pa je to jedini životinjski (animalni) polisaharid.

Inulin. Nalazi se u biljkama glavočikama, daje ciepanjem levulozu.

Celuloza. To je najrazšireniji ugljični hidrat. Stiene biljnih stanica sastoje se od nje. Najčistija biljna celuloza je pamuk. U drvetu je ima preko 60%. Upotreba celuloze je vrlo velika. Iz nje se dobivaju: papir, filmovi, lakovi, eksplozivi, umjetne svile, umjetna vuna i šećer. Celuloza se dobiva obično iz usitnjenog drveta tako, da se odstrane ostale tvari iz drveta kuhanjem s kalcijevim kiselim sulfitom $Ca(HSO_3)_2$ 16—24 sata pod tlakom od 2,5 do 4 atmosfere u posebnim velikim kotlovima.

P. 329. Filtrir-papir (gotovo čista celuloza), novinski papir i komad drveta pokvasimo malo s otopinom anilinklorhidrata. Novinski papir i drvo oboji se žuto. To je reakcija na lignin, kojeg ima u drvetu uz celulozu. Filtrir-papir se ne oboji, u njemu nema više lignina.

P. 330. Nekoliko komadića fino razčupanog filtrir-papira prelije se koncentriranom H_2SO_4 i ostavi da stoji neko vrieme. Papir bubri i pomalo se otapa. Ako se ne otopi nakon nekog vremena, onda se malo tek ugrije, ali samo toliko, da ne pougljeni organska tvar. Otopina se ulije u jednaku količinu vode i načina lužnatom s NaOH. To treba izvesti oprezno uz ohlađivanje. Sada se doda Fehlingova otopina. Nastaje talog, jer se celuloza razpada u dekstrozu.

P. 331. Komadić fino razčupanog filtrir-papira prelijemo s nekoliko ccm Schweitzerova reagensa i dobro promućkamo. Celuloza se otapa i može se opet izlučiti dodavanjem u razrieđenu H_2SO_4. Schweitzerov reagens se pravi tako, da se otopini 10 g modre galice doda NaOH, pa se iztaloži bakreni hidroksid. Doda se vode, pusti da se talog slegne, pa se odlije i opet doda vode, pusti da se talog slegne i tako nekoliko puta izpere. Onda se filtrira i otopi $Cu(OH)_2$ u 20%-nom NH_4OH. Dobije se tamnomodra otopina.

Celuloza otopljena u Schweitzerovu reagensu služi za dobivanje umjetne svile. Otopina se protiskuje kroz kapilare u sumpornu kiselinu, pa se dobiju fine niti. To je t. zv. b a k r e n a s v i l a. Danas se umjetna svila dobiva na taj način, da se celuloza moči nekoliko dana u 19—20%-noj NaOH, pa se na nju djeluje ugljičnim disulfidom. Nastaje celulozin ksantogenat, koji se otapa u razrieđenom natrijevom hidroksidu. Dobije se tekućina, koja se zbog svoje žilavosti zove v i s k o z a. Iz nje se prave niti umjetne svile. Danas se iz viskoze pravi i c e l u l o z n a v u n a.

P. 332. Priredimo smjesu od 12 ccm dušične kiseline (spec. težina 1,5) i 20 ccm koncentrirane sumporne kiseline. Kad se ohladi, umočimo u to komad vate (1 g). Nakon 10 časa izvadimo vatu, splahnemo je dobro vodom, ižmičemo i osušimo tako, da je metnemo na staklo od ure, koje se nalazi na vodenoj kupelji ugrijanoj do 60°. Naoko izgleda vata nepromienjena, ali ako je na žici metnemo u plamen, bljesne i izgori.

Celuloza daje s kiselinama estere. Tako nastaju mononitrati, dinitrati i trinitrati, već prema jakosti kiseline i vremenu djelovanja. Smjesa dinitrata i trinitrata (12,6—13,4% N), zove se p i r o k s i l i n ili p r a s k a v i p a m u k, a dobiva se danas iz celuloze iz drveta. To je jaki eksploziv. Slabije esterificirana celuloza sastoji se u glavnom iz celulozina dinitrata (10—11% N) i zove se k o l o d i j e v a v u n a. U tehnici se ovi esteri zovu krivim imenom n i t r o c e l u l o z e.

P. 333. U kušalici ugrijemo malo suhe kolodijeve vune. Razpada se tvoreći smeđe plinove.

P. 334. Kolodijeva vuna ne otapa se u alkoholu, a ni u eteru, ali se otapa u smjesa alkohola i etera (1 : 2). Ta se otopina zove k o l o d i j. Namažemo gustim kolodijem staklenu ploču i pustimo da stoji. Načini se tanka kožica. Skinemo je nožićem i metnemo u plamen. Trenutno izgori.

I od kolodija se može dobiti umjetna svila. Kolodij služi za lakiranje, liepljenje etiketa, za pokrivanje manjih rana, za pravljenje balončića. Smjesa kolodijeve vune i kamfora daje c e l u l o i d, od kojega se prave filmovi, češljevi i različiti drugi predmeti. Celuloid je lako zapaljiv, pa se njim mora oprezno rukovati. Otopine celuloida daju l a k o v e (caponlak, auto-lak).

Djelovanjem octene kiseline na celulozu dobiju se celulozini acetati, a iz njih a c e t a t n a (u m j e t n a) s v i l a. Miešanjem s kamforom dobije se c e l o n, koji je sličan celuloidu, ali nije lako upaljiv, pa se u novije vrieme prave filmovi od celona. Upotrebljava se još za pravljenje stakla, koje se ne razbija (za plinske maske) i za dobivanje lakova za avione.

Papir se dobiva iz slame i drveta i iz (krpa) odpadaka pamučnih i lanenih tkanina. Ostale primjese u drvetu uklone se tako, da se usitnjeno drvo obrađuje pod tlakom s NaOH ili s $Ca(HSO_3)_2$, pa ostane celuloza, koja se dobro izpere i izbieli klornim vapnom. Krpe se samo usitne i izbjeljuju. Od sitnih celulozinih vlakana načini se kaša i doda se ljepila i t. zv. punila (kreda, sadra, barijev sulfat i t. d.), da papir bude puniji, bjelji i da se tinta ne razlieva. Ta kaša putuje preko gustih sita i između željeznih valjaka, koji gladčaju nastali papir.

P a p i r z a f i l t r i r a n j e i b u g a č i c a su skoro čista celuloza bez ljepila i punila. Iz njih se dobije p e r g a m e n t n i p a p i r tako, da se urone za nekoliko trenutaka u hladnu 73%-nu sumpornu kiselinu i poslije izperu i osuše.

Vježbe: 1. U kojim se krajevima u Hrvatskoj dobiva mnogo šećerne repe? 2. Gdje ima u Hrvatskoj tvornica šećera? 3. Koliko alkoholnih skupina ima u dekstrozi? 4. Iz čega se sve može dobiti škrob? 5. Gdje ima u Hrvatskoj tvornica papira? 6. Ima li u Hrvatskoj tvornica umjetne svile?

FERMENTI

Alkoholno vrenje. *P. 335.* 50 g dekstroze otopimo u 500 ccm vode i dodamo 5 g svježeg kvasca razmućenog u 10 ccm vode. Kad se boca ugrije na 25—30°, počinje vrenje i razvija se CO_2, koji vodimo koljenasto savijenom cievi u vapnenu vodu (sl. 116.). Kad je vrenje gotovo, nadoveže se na bocu hladilo i predestilira alkohol.

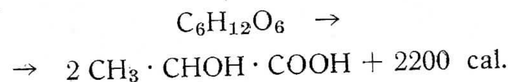
Pod utjecajem sitnih kvaščevih gljivica razpada se dekstroza u alkohol i CO_2:



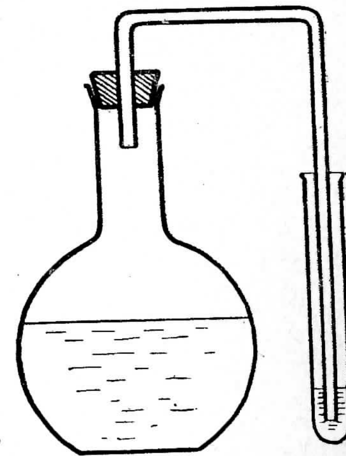
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2 + 16000\ \text{cal.}$$

Taj se proces zove alkoholno vrenje. Ono se zbiva kod vrenja sladkog mošta (šire) iz grožđa, kad se dobiva vino. Kad se k r u h m i e s i, doda je se brašnu kvasac. Utjecajem kvasca prelazi jedan dio škroba u šećer, a taj šećer u alkohol i CO_2. Oni uzdignu tiesto, a pečenjem kruha alkoholne pare i CO_2 još jače uzdignu tiesto i načine šupljine u njemu.

Fermentni ili encimi. Kod dobivanja octa iz alkohola vidjeli smo, da octeno vrenje prouzrokuju posebne gljivice. Bakterije uzrokuju i vrenje dekstroze, koje daje mliečnu kiselinu:



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + 2200\ \text{cal.}$$



Sl. 116. *Alkoholno vrenje*

Kod procesa t r u l j e n j a sudjeluju bakterije i mikrobi t. zv. a e r o b n i m i k r o b i, koji uzimaju kisik iz zraka i prouzrokuju razpadanje organskih tvari. Kod g n j i l j e n j a, procesa, koji se dešava bez pristupa zraka, sudjeluju a n a e r o b n i m i k r o b i, koji ne trebaju kisika. Svuda sudjeluju katalitički neki mikroorganizmi. E. Buchner trljao je 1896. kvaščeve gljivice s kremenim pieskom, pa su stanice bile uništene. Iz njih je pod tlakom izciedio sok. Taj sok proizveo je opet alkoholno vrenje. Znači dakle, da gljivice proizvode neke spojeve, koji djeluju katalitički. Fermenti su dušikovi spojevi s velikim molekulama, slični su donekle bjelančevinama. Pojedini fermenti djeluju samo na neke određene spojeve. U kvascu je ferment c i m a z a, koja prouzrokuje alkoholno vrenje, i i n v e r t a z a, koja invertira saharozu. Važni fermenti su: d i a s t a z a, koja raztvara škrob u šećer (ovamo spada ptialin u pljuvački), p r o t e a z e, koje ciepaju bjelančevine (pepsin u želudčanom soku i tripsin u pankreasu), l i p a z e, koje raztvaraju masti (u pankreasu i u sjemenu ricinusa). Procesi, u kojima sudjeluju fermenti, katalitički su procesi, a zovemo ih f e r m e n t a c i j e. Fermenti proizvode izključivo žive biljke i životinjske žliezde. Otopine fermenata su koloidne. Djelovanje im se uništi često već kod 50° C, a većinom kod temperature preko 70° C. Fermenti ne djeluju u prisutnosti nekih »otrova«, na pr. nekih kovinskih soli.

Proizvodnja alkohola. Etilni alkohol (špirit) dobiva se iz škrobnatih tvari, kao na pr. iz krumpira i kukuruza. Te se tvari samelju, pa se na njih djeluje kod 140° vrućom parom. Nastala kaša se ohladi, pa se kod 50° dodaje t. zv. zeleni slad. To je proklijali ječam, a u njemu ima diastaze, koja pretvara škrob u šećer, pa se dobije sladki kom. Kom se ohladi na 15°—20° i doda se kvasca, pa nastane alkoholno vrenje. Nastali alkohol predestilira se u naročitim posudama (sprave s kolonama). Alkohol se dobiva iz šećerne melase.

Alkoholna pića. Rakije se dobivaju destilacijom provrelog koma plodova različitih voćaka, ponajviše šljive (šljivovica). V i n o se dobiva iz grožđa alkoholnim vrenjem pod utjecajem cimaze iz kvaščevih gljivica, koje se obično već nalaze na samom grožđu. U grožđu ima dekstroze i levuloze i različitih drugih tvari. Vrenjem se stvara i malo octene i mliečne kiseline. Poslije glavnog vrenja, koje traje nekoliko nedjelja, pretoči se vino u druge bačve, da se odieli od muteža, koji se slegao na dno. Sad nastaje t. zv. naknadno vrenje. Duljim stajanjem stvaraju se u

vinu esteri, koji daju ugodan miris. U naravnom vinu može biti 5—17% alkohola.

P i v o se pravi tako, da se proklijali ječam krupno samelje i kuha s vodom kod 60—70°. U proklijalom ječmu (sladu) ima diastaze, koja je već jedan dio škroba pretvorila u maltozu i dekstrin, a kod povišene temperature nastavlja se to vrenje dalje. Tekućina se odlije od koma, i to je sladko pivo, koje se kuha s hmeljem, pa se dobiva ugodan miris i malo gorak okus. Ujedno hmelj djeluje konzervirajući. Tekućina se opet odieli od taloga (hmelj i proteini zgrušani kuhanjem), naglo ohladi i doda kvasca, pa nastane alkoholno vrenje. U pivu ima 3—5% alkohola.

Vježbe: 1. Zašto je opasno ići u podrum, dok vrije vino? 2. Zašto se sve upotrebljava kvasac? 3. Gdje ima kod nas tvornica piva? 4. U kojim se našim krajevima proizvodi vino i kakvo gospodarsko značenje ima ta proizvodnja za taj kraj? 5. Gdje se kod nas najviše peče rakije?

HRANA

Hranljiva sredstva. Čovjekova hranljiva sredstva su organskog i anorganskog podrietla. S obzirom na kemijski sastav dielimo hranu u ove skupine: a) bjelančevine, b) ugljični hidrati, c) masti, d) različite soli, e) začini i sredstva za uživanje, f) vitamini i g) voda.

Količina hranljivih tvari, koje treba uzeti, ovisi o tome, koliko je tielo napregnuto u mehaničkom radu i koliko topline proizvodi. Kako se svaki oblik energije može preračunati u kalorije, izračunan je dnevni potrošak energije kod odraslog čovjeka na okruglo 3000 Cal. Tielu moramo dakle dati toliko hrane, da ona proizvede toliko kalorija. Svaki gram bjelančevine i ugljičnih hidrata daje oksidacijom 4,1 Cal., a jedan g masti 9,3 Cal. Predpostavlja se, da se podpuno izkoriste te tvari u organizmu, a to često nije tako. Čovječje tielo može neke tvari djelomično pretvoriti u druge, na pr. ugljične hidrate u masti i time nadoknaditi možebitni manjak jedne tvari. Ali bjelančevina ne smije nedostajati izpod jednog određenog minumuma, jer inače strada čovječje tielo. Hranu treba uzimati miešanu. Prosječna hrana treba da sadrži

80 g bjelančevine + 70 g masti + 500 g ugljičnih hidrata
328 Cal. + 651 Cal. + 2050 Cal. = 3029 Cal.

No ti brojevi nemaju stalnu vriednost, to su samo približni brojevi. Ne smije se uzeti u obzir samo toplina, nego i kemijski sastav.

Sastav i kalorijska vriednost hranljivih sredstava:

	Vode	Bjelančevina	Masti	Ugljičnih hidrata	100 g daju Cal.
Mast	—	—	99	—	921
Mastno svinjsko meso	36	15	35	—	387
Srednje mastna govedina	55	20	8	—	156
Ribe (mastne heringe)	28	16	8	—	140
Neobrano mlieko	87	4	3,4	4	68
Mahunarke	14	24	2	56	356
Raženi kruh	40	6	1	50	230
Krumpiri	75	2	0,2	25	92
Jabuke i kruške	83	4	—	13	70
Špinat i zelena salata	93	2	0,4	3	21

Vitamini. U svakoj hrani treba da ima i vitamina u malim količinama. Nedostatak vitamina uzrokuje različite bolesti, koje su poznate pod imenom avitaminoze. Nedostatak pojedinog vitamina uzrokuje određenu bolest, tipičnu za svaki vitamin. Poznato je već oko 15 vitamina, koji dobivaju imena tako, da se uzme jedno slovo iz abecede: vitamin A, vitamin B_1, vitamin B_2 i t. d. Neki su izlučeni u ledčanom obliku, neki se već i tehnički dobivaju, a neki i sintetički. Oni, kojima je građa proučena, dobivaju posebna imena. Diele se u dvie glavne skupine: u one, koji se otapaju u masti i u one, koji se otapaju u vodi. Vitamini su ponajviše biljnog podrietla.

Vitamini	Avitaminoza	Dolaze mnogo u
I U vodi topivi		
B_1, aneurin	beri-beri-bolest (uzetost)	kvascu, klicama žitarica, mahunarkama, kožici riže
B_2, laktoflavin	smetnje u rastenju	kvascu, sirutki
C, askorbinska kiselina	skorbut (krvarenje sluznica, izpadanje zubi)	limunu, naranči, povrću, krumpirima
II U masti topivi		
A	prestanak rastenja	zelenim dielovima biljaka, mrkvi, voću, jetrima, (ribljem) jetrenom ulju, mlieku, maslacu
D	rahitis (mekane kosti)	(ribljem) jetrenom ulju, maslacu, mlieku

Hormoni. Slični su vitaminima po svom načinu djelovanja. Izlučuju ih različite žliezde u organizmu u krv ili u limfu. Imaju zadaću, da upravljaju različitim procesima u organizmu. Nuzbubrežna žliezda izlučuje a d r e n a l i n, koji regulira krvni tlak. Žliezda štitnjača izlučuje t i r o k s i n, koji utječe na rast i na ukupni duševni i tjelesni razvitak. Pankreas izlučuje i n z u l i n, koji regulira ekonomiju šećera u organizmu.

Konzerviranje hrane. Hrana se konzervira, kad se spriječi djelovanje fermenata i pristup mikroba. To se može postići d r ž a n j e m n a h l a d n o m m j e s t u, s u š e n j e m, s t e r i l i z i r a n j e m tako, da se hermetički zatvori i ugrije, i d o d a v a n j e m k e m i j s k i h t v a r i.

Probava. Zadaća je probave, da hranu tako priredi, da se uzmogne resorbirati, t. j. primiti u organizam; zato se mora načiniti topivom i od velikih molekula različitih organskih spojeva moraju nastati manje molekule takvih spojeva, koje organizam može primiti i uzeti za građu. Taj posao obavljaju različiti sokovi za probavu s različitim fermentima. Već u ustima razlaže ptialin iz sline (pljuvačke) netopivi škrob u jednostavnije i topive šećere. Bjelančevine se u želudcu razlažu utjecajem fermenta pepsina i solne kiseline (0,1—0,2%), a nastavlja se taj proces dalje u probavnom traktu djelovanjem tripsina i erepsina. To su proteaze ili

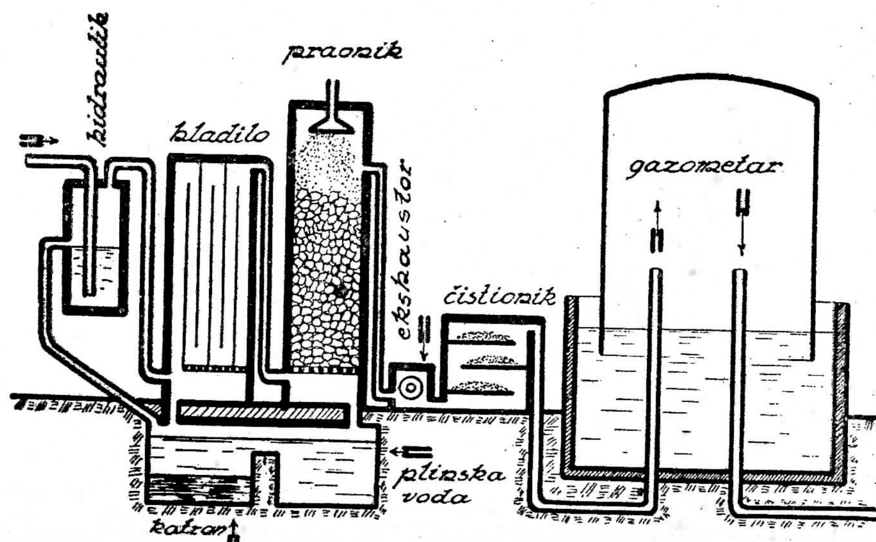
proteolitički fermenti. Masti razlažu lipaze ili lipolitički fermenti. Hrana, koja je tako priređena, upija se uglavnom u crievima i krvlju se raznosi po tielu. Iz tih sastojina načini onda svaki organizam za sebe svoje specifične proteine, ugljične hidrate i masti.

Vježbe: 1. Zašto je kruh slađi, kad ga žvečemo? 2. Što bi bilo s čovjekom, komu ne bi davali bjelančevina? 3. U kojim krajevima zemlje oboljevaju često ljudi od avitaminoza?

PROIZVODI SUHE DESTILACIJE

Destilacija drva. Izveli smo već pokus suhe destilacije drva. Danas se obavlja ta destilacija naveliko u željeznim retortama. Dobivaju se dva destilata, katranasti i vodeni. U retortama zaostaje drveni ugalj. Vodeni destilat reagira kiselo, a glavne su mu sastojine octena kiselina, aceton i metilalkohol. Tom destilatu se doda vapna, pa se octena kiselina odieli kao kalcijev acetat. Ostatak se destilira, pa najprije izlazi aceton, a zatim metilalkohol. Kod suhe destilacije drva nastaju još različiti produkti, kao na pr. različiti zasićeni i nezasićeni ugljikovodici, CO, CO_2, voda, amoniak. Iz katranastog destilata dobivaju se različiti spojevi, a među njima mnogi ciklički, kao na pr. benzol, toluol, ksilol, krezol, gvajakol, naftalin, terpeni, politerpeni, smole, fenoli i t. d. Kod nas se destilacija drva obavlja u tvornicama u Belišću i u Tesliću.

Razsvjetni plin. U plinarama se dobiva suhom destilacijom kamenog ugljena razsvjetni plin. Osim njega dobiva se katran, plinska voda i koks. Ugljen se grije u retortama ili u generatorima. Proizvodi destilacije prelaze najprije u t. zv. hidraulik (sl. 117.). Tu se zgusne najveći dio katrana



Sl. 117. *Prikaz rada u plinari*

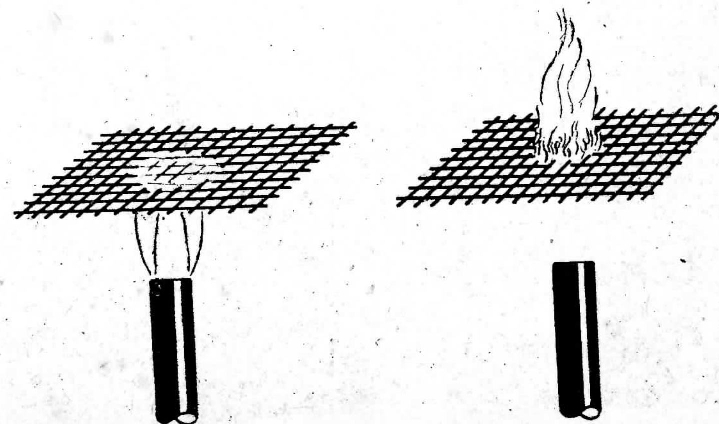
i amoniačne vode. Plinovi se dalje vode u hladilo, gdje se zgusnu lakši katranski dielovi. Iz hladila idu plinovi u praonik, u kojem odozgo prska voda na sloj koksa. Plinovi idu odozdo i dolaze na velikoj površini koksa u doticaj s vodom, pa voda otopi različite plinove, uglavnom amoniak i CO_2. Sad vuče plinove ekshaustor dalje u čistionik. Tu je na policama naslagana t. zv. Lamingova masa (željezni hidroksid), koja prima u sebe sumporne i cianske spojeve. Očišćeni plin skuplja se u velikom gazometru, odakle se razašilje po gradu.

U razsvjetnom plinu ima prosječno po obujmu vodika 52%, metana 20%, ostalih ugljikovodika 2%, ugljičnog oksida 18%, ugljičnog dioksida 2%, dušika 6%. Razsvjetni se plin upotrebljava za razsvjetu i za loženje u kućanstvima. Upotrebljavaju ga i u veleobrtu. U svjetiljkama s razsvjetnim plinom nalazi se t. zv. Auerova mrežica, koja se užari, pa daje intenzivnu svjetlost. Auerova mrežica pravi se tako, da se mrežica (čarapa) od svile natopi smjesom torijeva i cerijeva nitrata i izžari. Tako se dobije »kostur« od torijeva (99%) i cerijeva (1%) oksida, koji je zadržao prvotni oblik. U Hrvatskoj su plinare u Zagrebu, Splitu, Bjelovaru, Brodu, Osieku, Vinkovcima, Sarajevu.

Jedna tona dobrog ugljena daje 300—350 m^3 plina, 600—700 kg koksa, 50 kg katrana, 80 kg plinske vode s 2—3 kg amoniaka i nešto preko 1 kg smjese benzola i toluola. Goriva vriednost jednog m^3 plina iznosi 4300 Cal.

Plamen. Promatramo li plamen svieće, vidimo tri sloja: u sredini je tamna jezgra, oko nje svietli dio i oko ovog jedva vidljivi plašt. Vanjski dio je najtopliji. Kod plamena Bunsenova plamenika vidimo iste dielove, samo kod njega možemo regulirati pristup zraka. Kad ne dovodimo zrak, onda gori svietlim plamenom, a kad pustimo zrak, onda plamen nije svietao, ali je zato topliji. Nutarnji dio plamena je hladan, tamo nema gorenja.

P. 336. Metnemo bieli tvrdi papir kratko vrieme u vertikalnom i horizontalnom položaju u Bunsenov plamen. Papir nejednako pocrni, nutarnji dio plamena ne djeluje.



Sl. 118. *Djelovanje kovinske mrežice na plamen*

P. 337. Na plamen Bunsenova plamenika metnemo kovinsku mrežicu odozgor tako, da dođe do sredine. Plamen gori neko vrieme izpod mrežice.

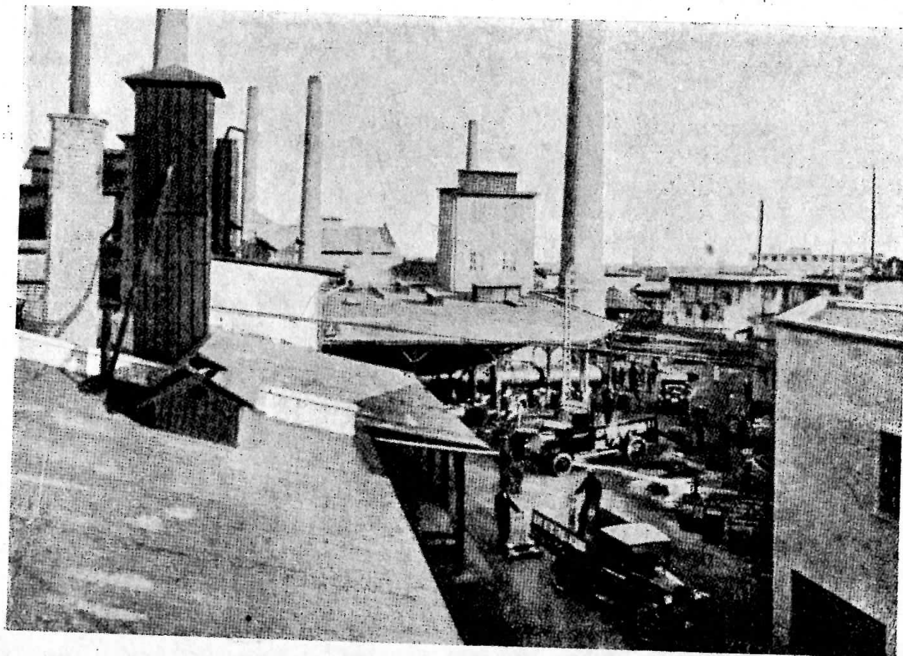
P. 338. Otvorimo pipac razsvjetnog plina i metnemo mrežicu iznad plamenika, pa zapalimo plin iznad mrežice. Plin gori neko vrieme iznad mrežice, jer se ohladi na mrežici (sl. 118.). Na tom se osniva upotreba rudarske svjetiljke t. zv. Davyjeve svjetiljke, koja je obkoljena mrežicom.

Katran kamenoga ugljena. To je gusta crna tekućina posebnog mirisa. Prerađuje se tako, da se frakcionirano destilira, pa se hvataju četiri frakcije, koje imaju posebne nazive.

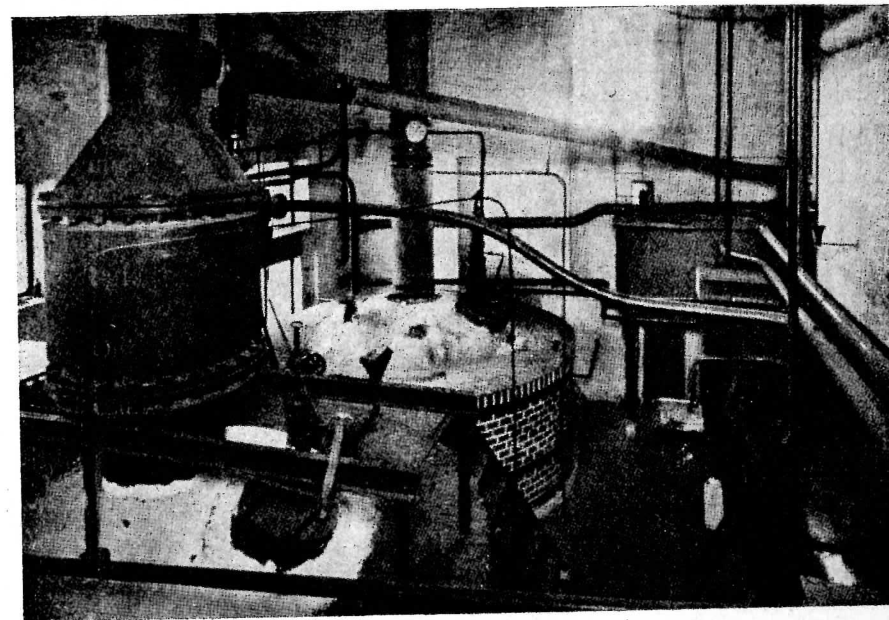
1.) Lako ulje destilira do 180°, lakše je od vode, dobiva se jedan do tri posto. Sastoji se uglavnom od cikličkih ugljikovodika: benzola, toluola i ksilola. Kao onečišćenja dolaze fenoli, koji se odstranjuju pomoću natrijeve lužine, i smrdljivi piridin, koji se ukloni pomoću sumporne kiseline. Ugljikovodici se zatim odjeljuju opet destilacijom.

2.) Srednje ulje destilira od 180°—230°, odprilike je tako težko kao voda, dobiva se 6—10%. U njemu ima naftalina, koji se odjeljuje kristalizacijom i čisti destilacijom i sublimacijom i fenola, koji se ekstrahiraju s natrijevom lužinom.

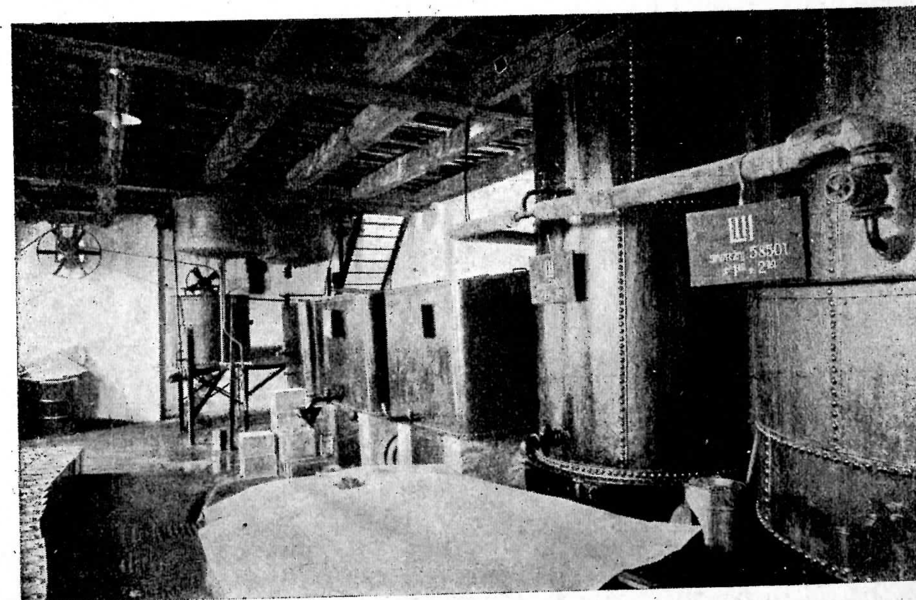
3.) Težko ulje destilira od 230°—270°, teže je od vode, dobiva se 8—12%. Upotrebljava se za impregniranje drva (željeznički pragovi, telegrafski stupovi i t. d.), kao Dieselovo ulje i kao ulje za loženje, a dobivaju se iz njega i mnoge za tehniku važne tvari (za proizvodnju lakova i boja).



Sl. 119. *Tvornica Prve hrvatske industrije katrana u Zagrebu*



Sl. 120. *Tvornica Prve hrvatske industrije katrana. Uređaj za destilaciju katrana.*



Sl. 121. *Tvornica Prve hrvatske industrije katrana. Spremište za destilate.*

4.) Antracensko ulje destilira od 270⁰—350⁰, teže je od vode, dobiva se 18—25%. Iz njega se dobiva antracen, koji je dragocjena sirovina za tvorbu boja. Ostatak se zove karbolineum i upotrebljava za impregniranje drva.

Zaostaje katranska smola (50—60%), koja se upotrebljava kod pravljenja briketa, da sliepi ugljen, za krovnu ljepenku, krovni lak, željezni lak, ljepenke za izolaciju protiv vlage. Na sl. 119. vidi se tvornica Prve hrvatske industrije katrana u Zagrebu, na sl. 120. uređaj za destilaciju katrana, na sl. 121. spremište za destilate u toj tvornici.

Spojevi, koji se dobivaju iz katrana, jesu ciklički spojevi i čine sirovine za kemijsku industriju boja, liekova i eksploziva.

Vježbe: 1. Gdje si vidio upotrebu katrana? 2. Što se sve može dobiti iz drveta?

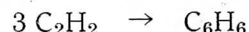
AROMATIČKI UGLJIKOVODICI

Ciklički spojevi. Kao što smo vidjeli, katran kamenog ugljena je izlazni material za cieli niz različitih cikličkih spojeva. Većina tih spojeva ima često naročiti miris, pa se zato još zovu i aromatički spojevi. Među njima su najjednostavniji ugljikovodici.

Benzol, C_6H_6. *P. 339.* Zapalimo malo benzola. Gori jako čađavim plamenom, pa čađa leti po cieloj sobi.

P. 340. Pokušamo u benzolu otopiti jod, smolu, mast i kaučuk. Vidimo, da je benzol otapalo za mnoge tvari.

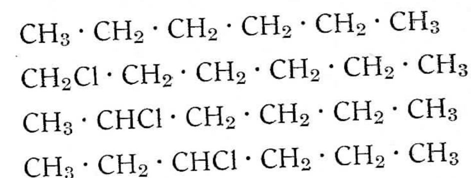
Benzol je tekućina naročitog mirisa, vrelište mu je 80⁰, ledište 6⁰. Upotrebljava se kao važno otapalo, za pogon motora i kao izlazni material za dobivanje cielog niza cikličkih spojeva. Danas se pravi i sintetički tako, da se acetilen provodi kroz užarene cievi:



$$3\ C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

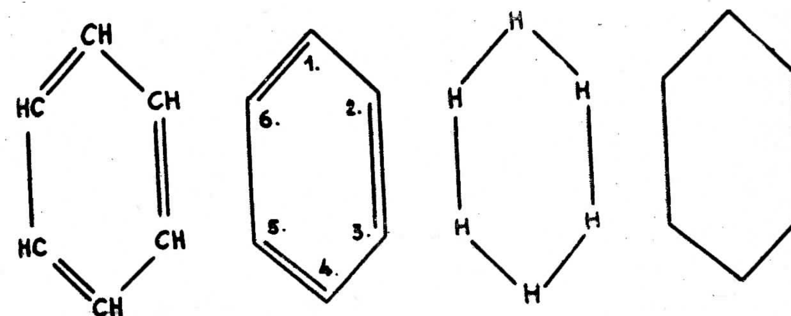
Benzolova jezgra. Kemičari su se mnogo trudili oko toga, da utvrde strukturnu formulu benzola. Iz određivanja postotnog sadržaja i molekularne težine dobiva se empirijska formula C_6H_6. Parafinski ugljikovodik heksan C_6H_{14} ima isti broj ugljikovih atoma, a vodikovih ima više. Iz toga se može zaključiti, da je benzol nezasićeni spoj. Kad se pokuša na benzol djelovati klorom ili bromom, benzol prima u svoju molekulu atome halogena, pa nastane na pr. spoj sastava $C_6H_6Cl_6$. Budući da to primanje halogenih atoma ide mnogo sporije nego kod etilena, mora da je benzolova molekula dosta čvrsta.

Djelovanjem halogenih počela na benzol mogu se i pojedini vodikovi atomi zamieniti atomima halogenih počela. Tako nastaje na pr. klorbenzol C_6H_5Cl, ali uviek samo jedan jedini takav spoj. Kod heksana nastaju tri izomerna klorheksana:

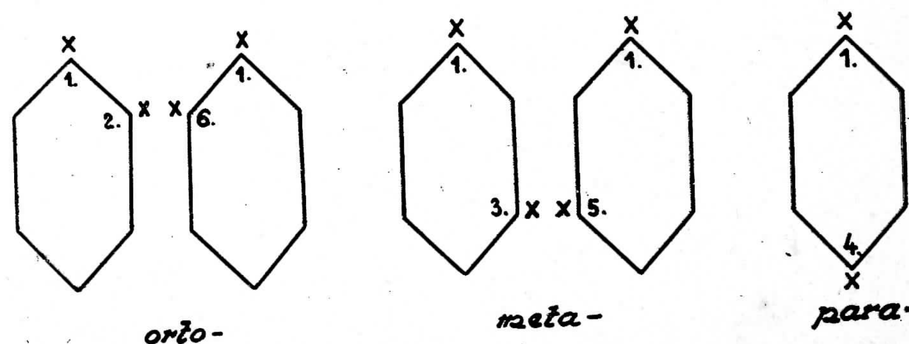


$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

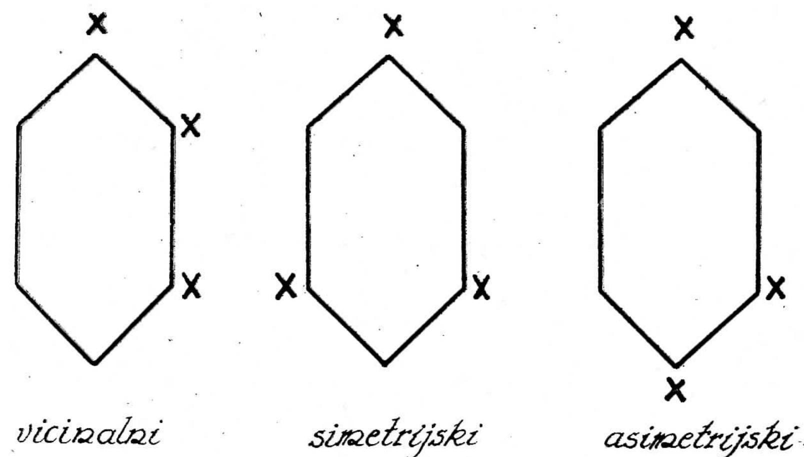
Iz toga sliedi, da svi vodikovi atomi u benzolu moraju imati jednak položaj. Velika je zasluga njemačkog kemičara Friedricha Augusta Kekuléa (1829.—1896.), koji je god. 1865. dao strukturnu formulu benzola. To je t. zv. benzolov prsten ili benzolova jezgra. Po toj formuli ima u molekuli benzola tri dvostruke veze, ali one ne daju spoju takav karakter, kao što ga daju dvostruke veze kod acikličkih spojeva. Benzolova jezgra je dosta čvrsta. Atomi su označeni brojevima, koji idu stalnim redom. Formula benzola se često ne piše podpuno, nego se samo nacrta šesterokut ili sam ili s vodikovim atomima.



Kad se samo jedan vodikov atom u jezgri zamieni (nastaje t. zv. monosubstitucioni derivat), onda nema izomerija, svejedno je, na kojem se mjestu zamieni. Ali kad se više vodikovih atoma zamieni, onda nastaju izomerije. Kad se zamiene dva vodikova atoma (disubstitucioni derivati), nastanu tri vrste spojeva, koje imaju nazive orto-spojevi, meta-spojevi i para-spojevi. To se označuje kraticama o-, m-, i p-.



Kad se zamiene tri vodikova atoma, nastaju tri kombinacije: vicinalni (susjedni) položaj, simetrijski i asimetrijski položaj.



Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$ zove se još i monometilbenzol. Sličan je benzolu, dobiva se iz katrana, a služi kao otapalo i kao izlazni material za dobivanje boja i eksploziva.

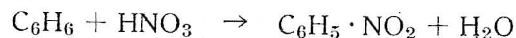
Ksilol, $C_6H_4(CH_3)_2$ zove se još i dimetilbenzol. Ima ih tri: o-, m- i p-, koje je težko odieliti, pa dolaze obično zajedno u smjesi. Upotrebljava se kao otapalo za kaučuk i lak i za dobivanje boja i mirisa.

Vježbe: 1. Napiši strukturne formule toluola i o-, m- i p-ksilola. 2. Zašto benzol gori čadavim plamenom?

SUBSTITUCIONI PROIZVODI AROMATIČKIH UGLJIKOVODIKA

Nitrobenzol, $C_6H_5 \cdot NO_2$. *P. 341.* U staklenu bocu metnemo 5 ccm koncentrirane HNO_3 i 5 ccm konc. H_2SO_4, ohladimo smjesu i dodajemo kap po kap benzola uz neprestano hlađenje i protresivanje, pa zatim izlijemo smjesu u čašu punu hladne vode. Na dnu čaše slegne se žućkasta uljasta tekućina, koja miriše po bademima.

Djelovanjem dušične kiseline ulazi u benzolovu jezgru jedna NO_2 — skupina na mjesto jednog H — atoma. Kod toga nitriranja treba vezati konc. sumpornom kiselinom vodu, koja nastaje.



$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O$$

Pare nitrobenzola su otrovne. Upotrebljava se za parfimiranje sapuna (mirbanovo ulje) i za dobivanje anilina. Nitriranjem benzola može se dobiti i dinitrobenzol i t. d.

Anilin, $C_6H_5 \cdot HN_2$. *P. 342.* U kušalici protresemo jednu kap nitrobenzola s 3—4 ccm vode i dodamo nekoliko komadića cinka (ili prah!) i malo koncentrirane HCl. Kad nestane mirisa po nitrobenzolu, dodaje

se oprezno natrijeve lužine do izrazito lužnate reakcije. Pri tom se iz početka iztaloženi cinkov hidroksid opet otopi. U isto vrieme izluči se anilin u uljastim kapljicama.

P. 343. Jednu kap anilina protresujemo jako s pol kušalice vode, pa se otopi. Doda se mrvica klornoga vapna, pa se tekućina postupno oboji intezivno ljubičasto. To je karakteristična reakcija za anilin.

P. 344. Jednoj kapi anilina doda se par kapi konc. HCl. Smjesa se ugrije, pa je treba ohlađivati. Izluči se bieli kruti anilin-klorhidrat $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Taj se lako otapa u vodi, a ako mu se doda NaOH, izluči se anilin.

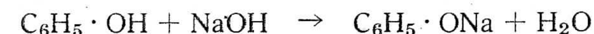
Anilin nastaje redukcijom nitrobenzola. Tehnički se dobiva tako, da djelovanjem željeznih strugotina na solnu kiselinu nastaje vodik, koji reducira. Anilin je tekućina bez boje, ali stajanjem posmeđi. U vodi se težko topi. Pare su mu otrovne. On je najvažniji izlazni material za dobivanje t. zv. katranskih boja.

P. 345. U suhoj kušalici malo se ugrije nekoliko kapi anilina s mrvicom živina klorida, prelije talinu alkoholom, kojemu je dodano nekoliko kapi solne ili octene kiseline. Nastaje crvena otopina fuksina.

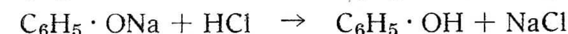
P. 346. Otopimo u razrieđenoj H_2SO_4 dvie do tri kapi anilina i dodamo otopine kalijeva bikromata. Nastaje zeleni, modri ili crni talog već prema količini otopine. Crni talog je t. zv. anilinsko crnilo.

Fenol, C_6H_5OH. Iz srednjeg ulja dobiva se fenol ili karbolna kiselina. Ledi se u bezbojnim iglicama, koje se na zraku razkvase i pocrvene. Njegova se otopina (1—6%) upotrebljava za dezinfekciju. On se upotrebljava kao izlazni material za pravljenje boja, umjetnih smola, eksploziva i liekova.

P. 347. Prelijemo li malo fenola otopinom NaOH, otapa se stvarajući natrijev fenolat $C_6H_5 \cdot ONa$. Kad se doda solne kiseline, opet se izluči fenol.



$$C_6H_5 \cdot OH + NaOH \rightarrow C_6H_5 \cdot ONa + H_2O$$



$$C_6H_5 \cdot ONa + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot OH + NaCl$$

P. 348. Potresemo malo fenola s pol kušalice vode i odlijemo otopinu od neotopljenog diela. U otopinu metnemo kap otopine feriklorida. Nastaje ljubičasta boja kompleksne željezne soli.

P. 349. Vodenoj otopini fenola dodamo bromne vode. Brom substituira tri vodikova atoma u jezgri, pa nastaje bieli talog tribromfenola $C_6H_2Br_3 \cdot OH$. Kod ove reakcije treba paziti, jer neugodni miris tribromfenola ostaje dugo vremena na koži i odjeći.

Dioksibenzoli, $C_6H_4(OH)_2$. Njih također nazivamo fenolima. Ortodioksibenzol se zove p i r o k a t e h i n, meta-spoj se zove r e z o r c i n, a para-spoj se zove h i d r o k i n o n. Upotrebljavaju se u slične svrhe kao i fenol, a osim toga u fotografiji kao razvijači.

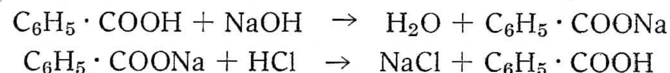
P. 350. Ugrije se 2 g rezorcina s 4 g vode i doda 3 ccm formalina i nekoliko kapi NaOH. Kad se dalje grije, nastaje smolasta crvena masa, koja može poslužiti kao umjetna smola.

Krezoli, $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CH_3$ (ili oksitoluoli). Upotrebljavaju se sva tri (o— m— i p—) u smjesi kao dezinfekciono sredstvo, a pravi se od njih l i z o l i k r e o l i n, koji su također takva sredstva. Služe i kao izlazni material za boje i eksplozive.

Benzojeva kiselina, $C_6H_5 \cdot COOH$. To su bieli listići, koji se dosta težko u vodi otapaju. Upotrebljava se za pripravljanje nekih boja i kao antiseptičko sredstvo. U prirodi dolazi u mnogim smolama i balsamima (benzojeva smola, perubalsam, tolubalsam). Nastaje oksidacijom toluola, benzilalkohola i benzaldehida.

C_6H_6	$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	$C_6H_5 \cdot CHO$	$C_6H_5 \cdot COOH$.
benzol	benzilalkohol	benzaldehid	benzojeva kis.

P. 351. Benzojevoj kiselini dodamo nekoliko ccm vode i otopine NaOH. Nastaje natrijev benzoat, koji je topiv u vodi. Kad dodamo solne kiseline, izluči se opet benzojeva kiselina.



$$C_6H_5 \cdot COOH + NaOH \rightarrow H_2O + C_6H_5 \cdot COONa$$
$$C_6H_5 \cdot COONa + HCl \rightarrow NaCl + C_6H_5 \cdot COOH$$

P. 352. Kad slabo ugrijemo suhu kušalicu, u kojoj ima malo benzojeve kiseline, ona sublimira.

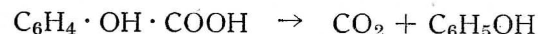
P. 353. Pomiešamo malo benzojeve kiseline i žeženog vapna i ugrijemo. Osjeti se miris benzola:



$$C_6H_5 \cdot COOH + CaO \rightarrow C_6H_6 + CaCO_3$$

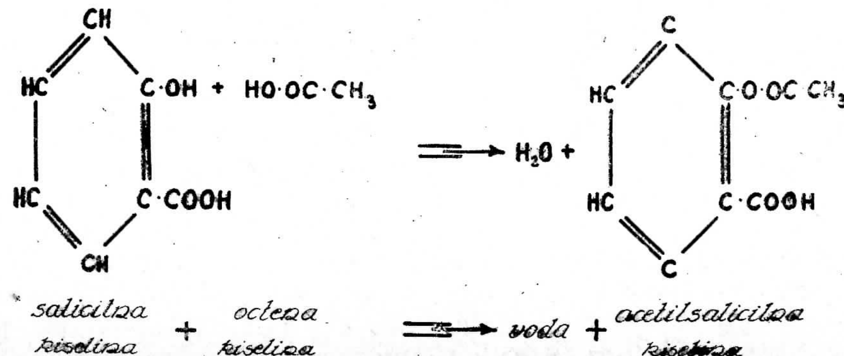
Salicilna kiselina, $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ ili o- oksi- benzojeva kiselina nalazi se u lišću i korienju nekih biljaka. Čista kiselina jeste bieli prah ili iglice bez mirisa. Težko se otapa u vodi. Upotrebljava se za konzerviranje hrane i kao liek.

P. 354. U suhoj kušalici ugrijemo malo jače salicilnu kiselinu. Izlazi CO_2 i osjeti se miris po fenolu:



$$C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH \rightarrow CO_2 + C_6H_5OH$$

Aspirin (acetilsalicilna kiselina). To je poznati liek, koji se dobiva iz salicilne kiseline i octene kiseline



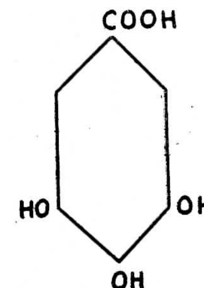
Saharin (imido-sulfobenzojeve kiseline)



$$C_6H_4 < {SO_2 \atop CO} > NH$$

dobiva se iz toluola, a upotrebljava se za zasladivanje jela kod bolestnika od šećerne bolesti. 500 puta je sladi od običnog šećera, ali nema hranljive vriednosti.

Tanin. U biljkama su vrlo razprostranjeni spojevi, koji se odvode od galne ili trioksibenzojeve kiseline:



To su t. zv. trieslovine. Tanin, koji se vadi iz hrastovih šišaka i hrastove kore, jeste trieslovina. Tanin je žućkast prašak, lako se otapa u vodi, a upotrebljava se za učinjanje koža, za pravljenje tinte i u medicini.

P. 355. Otopini tanina dodamo otopine $FeSO_4$. Nastaje tekućina tamno modre boje kao tinta.

Učinjanje kože. Sirove kože moče se u vapnenom mlieku, komu se dodaju neki sulfidi, pa se gornji sloj omekša. Gornji sloj (dlake i epiderma) ostruže se tupim nožem, a donji sloj (mesnati) oštrim nožem. Srednji sloj se učinja, da postane gibak i odporan prema vlazi. Koža se učinja močenjem u taninu ili u otopinama različitih soli, na pr. kromovih (kromni čin), stipse i NaCl (bieli čin) ili u ribljim uljima (mastni čin).

Vježbe: 1. Napiši strukturne formule u ovom članku. 2. Zašto se »salicil« upotrebljava? 3. Zašto se aspirin upotrebljava? 4. Gdje ima sve tanina?

AROMATIČKI UGLJIKOVODICI S KONDENZIRANOM JEZGROM

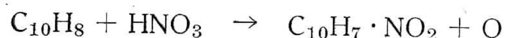
To su spojevi, kod kojih su dvie ili više benzolovih jezgara tako sastavljene, da imaju neke zajedničke ugljikove atome. Dobivaju se iz katrana kamenoga ugljena.

Naftalin, $C_{10}H_8$. Lako se izparuje i ima karakterističan miris. Upotrebljava se kao sredstvo protiv moljaca i za pripremu boja. Kristalizira se u pločicama, koje se tale kod 80^0. Iz njega se dobivaju tetralin $C_{10}H_{12}$ i dekalin $C_{10}H_{18}$, koji se upotrebljavaju kao otapala i dodaju pogonskim gorivima.

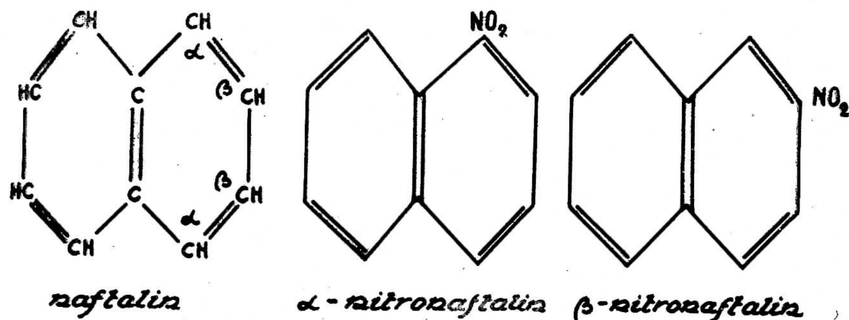
*

P. 356. Ugrijemo u kušalici malo naftalina, sublimira.

P. 357. Malo naftalina prelije se s malo koncentrirane HNO_3 i slabo ugrije. Nastane li bistra žuta otopina, razriedi se vodom. Izluči se nastali α-nitronaftalin kao kruta žuta tvar:

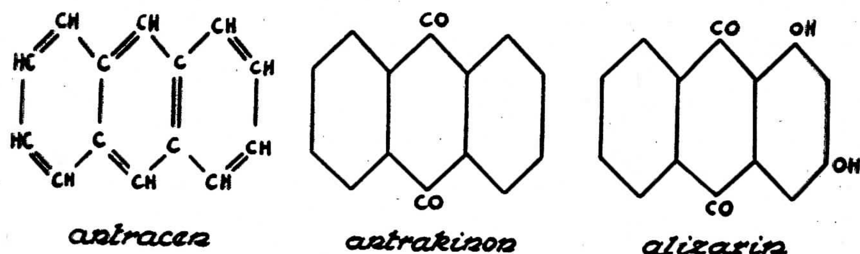


$$C_{10}H_8 + HNO_3 \rightarrow C_{10}H_7 \cdot NO_2 + O$$



Kod naftalina mogu nastati dva izomerna spoja, kad se uvrsti samo jedna skupina.

Antracen, $C_{14}H_{10}$. Ledi se u bielim listićima, koji se lako tope u benzolu, a težko u alkoholu. Oksidacijom antracena nastaje a n t r a k i n o n, koji se danas dobiva i sintetički. Iz antrakinona dobije se a l i z a r i n, koji se također danas dobiva sintetički. Alizarin je jedna od najvažnijih boja.



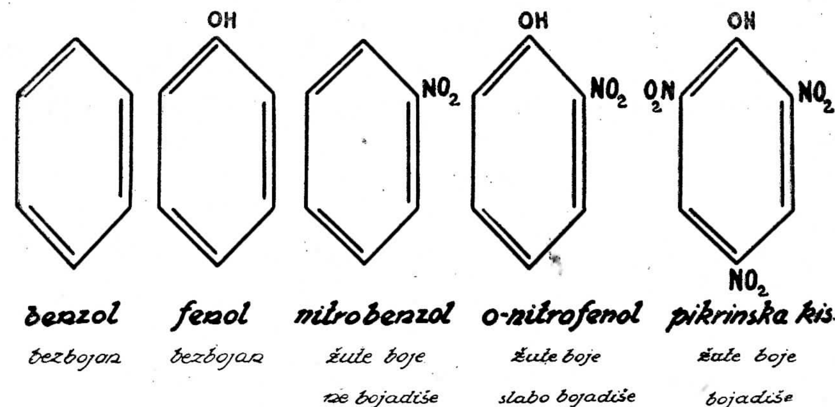
P. 358. Nekoliko centrigrama antrakinona ugrije se u kušalici malo s cinkovim prahom i s NaOH. Načini se tamno-crvena otopina antrahidrokinona. Može se odfiltrirati. Kad se protresuje na zraku, nestaje boje.

P. 359. Nekoliko centigrama alizarina metnemo u vodu, ne topi se. Dodamo li nekoliko kapi razriedene KOH, nastaje kalijeva sol, koja se otapa tamno-modro-ljubičastom bojom.

Boje. Opaženo je, da postoji veza između obojenosti i molekularne grade, da molekule svih boja imaju neki određeni atomni razpored. Atomne skupine, koje uvjetuju obojenost, nazvane su kromofornim skupinama. To su na pr. etilenska —C=CH—, azo-skupina —N=N—, karbonilna =CO, nitro-skupina $—NO_2$, nitrozo-skupina —NO. Spojevi, koji

imaju u sebi takvu skupinu, zovu se k r o m o g e n i. Oni su boje, ali se ne mogu svi upotrebiti za bojadisanje. Tek kad u njima ima t. zv. a u k s o k r o m n a s k u p i n a, onda postaju tehničke boje. Auksokromne skupine su na pr.: amino-skupina $—NH_2$ i hidroksilna skupina —OH.

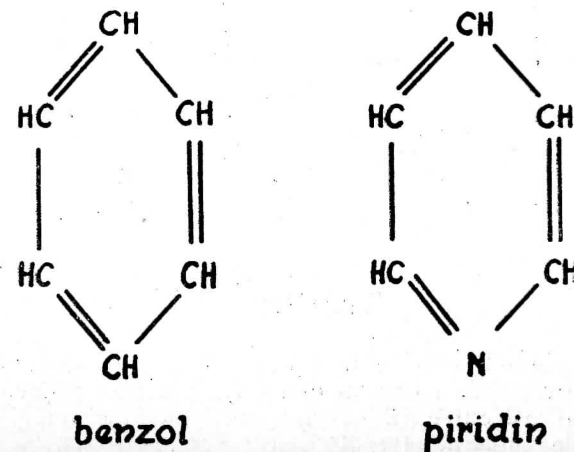
P. 360. Uzmimo vunene niti i namočimo ih u benzol, fenol, nitrobenzol, o-nitrofenol i pikrinsku kiselinu.



Vježbe: Zašto se naftalin upotrebljava? 2. Zašto naftalin gori čađavim plamenom? 3. Koje prirodne boje poznaješ?

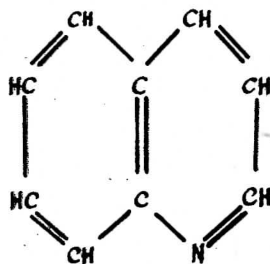
HETEROCIKLIČKI SPOJEVI

Ciklički spojevi, kod kojih tvore prsten samo ugljikovi atomi, zovu se i z o c i k l i č k i s p o j e v i, a oni ciklički spojevi, kod kojih uz ugljikove atome sastavljaju prsten i atomi drugih elemenata, zovu se h e t e r o c i k l i č k i s p o j e v i.

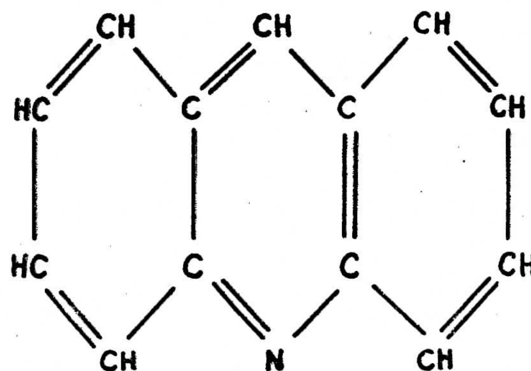


Piridin, C_5H_5N. Nalazi se u katranu kamenog ugljena i u ulju, koje se dobije suhom destilacijom kosti, iz kojih nije ekstrahirana mast. To je bezbojna tekućina neugodnog mirisa, koja se s vodom mieša, a vodena mu otopina reagira lužnato. Upotrebljava se u medicini i za denaturiranje alkohola. Od njega se odvodi čitav niz različitih spojeva.

Kinolin, C_9H_7N. Nalazi se u katranu kamenog ugljena i u koštanom ulju, a nastaje i kod destilacije različitih alkaloida (na pr. kinina) s kalijevim hidroksidom. Sintetički se dobiva grijanjem smjese anilina, glicerina i nitrobenzola s koncentriranom sumpornom kiselinom (Skraupova sinteza). To je bezbojna tekućina neugodnog mirisa. Od njega se odvodi vrlo velik broj različitih derivata, koji se upotrebljavaju kao boje (kinolinske boje), kao farmaceutski produkti i kao sredstva za pobijanje različitih štetočinja. Struktura kinolina je kombinacija benzolove i piridinske jezgre.



Akridin, $C_{13}H_9N$. Nalazi se u katranu kamenog ugljena. To su bieli ledci. Iz njega se dobiva mnogo t. zv. akridinskih boja, koje nisu baš jako važne kao boje, ali se mnoge od njih upotrebljavaju u medicini kao važni liekovi, na pr. t r i p a f l a v i n kao liek protiv bolesti spavanja.



TERPENI

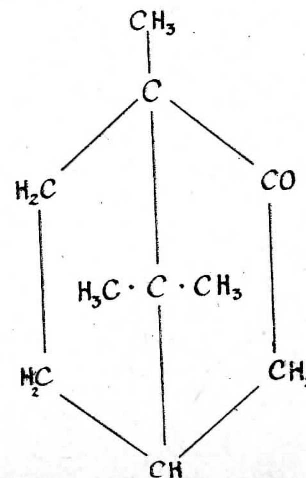
U lako hlapljivim eteričnim uljima, koja se dobivaju iz različitih biljaka (iz cvjetova, lišća i drugih dielova), ima niz spojeva, koji se zovu terpeni. To su nezasićeni ugljikovodici, koji oksidacijom prelaze u druge spojeve (alkohole, aldehide i t. d.).

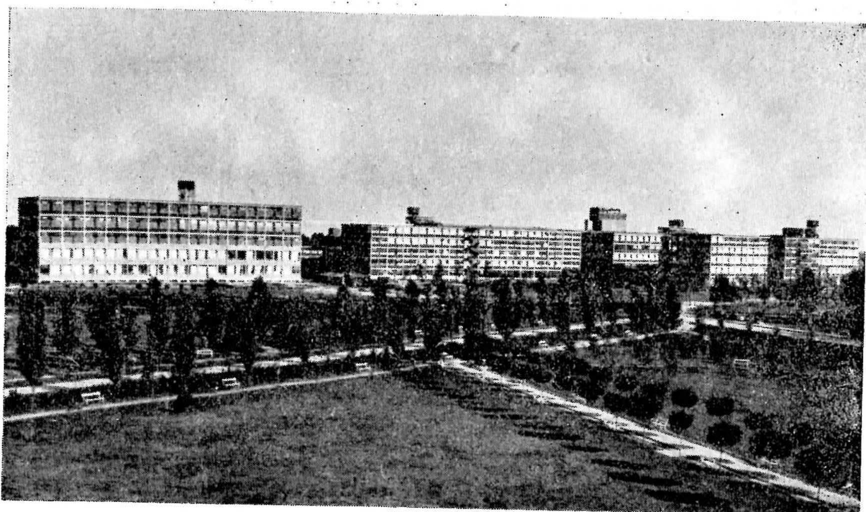
Terpentinsko ulje. Dobiva se iz t e r p e n t i n a, smole, koja curi iz crnogoričnog drveća, kad se zareže. Terpentin se destilira pomoću vodene pare, pa se terpentinsko ulje odieli od tvrde smole, koja se zove k o l o f o n i j. Terpentinsko ulje se upotrebljava kao otapalo za mastna ulja, smole, kaučuk, u industriji lakova i za tvorbu krema za cipele. Kolofonij se upotrebljava za sapune, firnise i t. d.

Eterična ulja imaju ugodan miris, pa se upotrebljavaju za pravljenje mirisa (parfema). Najvažnija su eterična ulja: ružino, ružmarinovo, limunovo, narančino i ulje od ljubice. Ružino ulje dobiva se najviše u Bugarskoj i Južnoj Francuzkoj. Za 1 kg ružinog ulja treba 200—300 kg cvjetova. U Dalmaciji se dobiva ružmarinovo ulje u dosta velikim količinama (20000 kg godišnje). Kad eterično ulje padne na papir, izhladi i ne ostavi mastne mrlje. Gore čađavim plamenom. Na zraku se oksidiraju i pretvaraju pri tom kisik u ozon.

Smole. Dolaze u prirodi zajedno s eteričnim uljima, iz kojih nastaju oksidacijom. U njima ima različitih spojeva, među njima t. zv. smolnih kiselina, koje se u novije vrieme više proučavaju. Važna tvrda smola je š e l a k, koji se dobije iz iztočno-indijske smokve, a upotrebljava se otopljen u alkoholu kao stolarski lak (pokost). K o p a l i su tvrde smole iz drveća iztočne Afrike, koje se upotrebljavaju za lakove. Meke smole su na pr. s t o r a k s i p e r u b a l s a m, koji se upotrebljavaju u medicini i parfumeriji. G u m i g u t i je otrovna gumasta smola, koja se upotrebljava kao boja i u medicini. I t a m j a n je smola. J a n t a r je fosilna smola, koja se nalazi u slojevima smeđega ugljena i u piesku Iztočnoga Mora. Od njega se izrađuju različiti uresni predmeti.

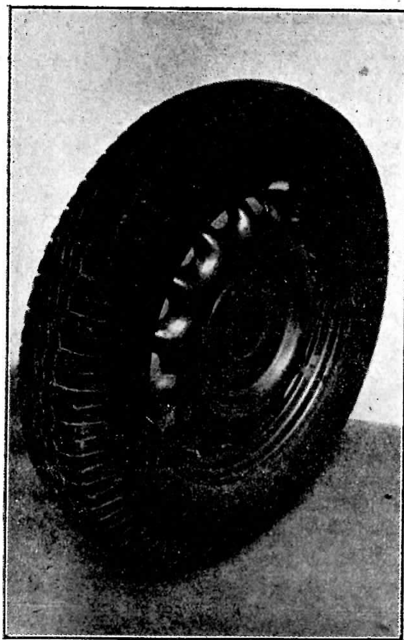
Kamfor, $C_{10}H_{16}O$. Dobiva se destilacijom kamforova drveta, koje raste u Kini i Japanu. To je zasićeni keton. Upotrebljava se kod pravljenja celuloida i u medicini. Ima vrlo karakterističan miris i žestok okus, proziran je i mrvi se. Danas se pravi i na umjetan način.





Sl. 122. *Tvornica Bata u Borovu*

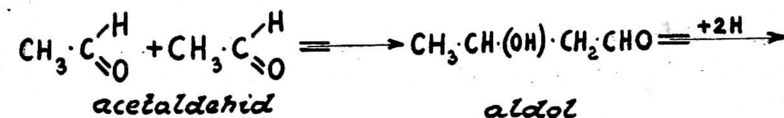
Kaučuk. To je osušeni mliečni sok različitih tropskih biljaka. Iz početka se dobivao iz Brazilije, a danas dolazi najveći dio iz Holandske Indije i Ceylona. God. 1937. proizvedeno je 1,18 milijuna tona. Kaučuk je kod 50^0 plastičan, kod 100^0 postaje ljepljiv, za hlada je tvrd i lomiv. Topi se u benzinu i benzolu. Kad se kaučuku doda 1—5% sumpora i ugrije na

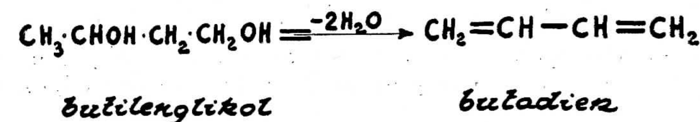


Sl. 123. *Vanjska guma za automobilske kotače izrađena u Borovu*

140^0, izgubi plastičnost, ali postane vanredno elastičan. To je t. zv. vulkanizirani kaučuk. Ako se doda više sumpora (30%), onda se dobije tvrdi ebonit. Kaučuk se danas mnogo upotrebljava za obruče točkova, balone, cievi, nepromočive tkanine, elastične ploče, obuću, odjeću i t. d. Od ebonita se prave češljevi i različite druge sprave. Na sl. 122. vidi se tvornica Bata u Borovu, a na sl. 123. vanjska guma za automobilske kotače, koja je načinjena u Borovu.

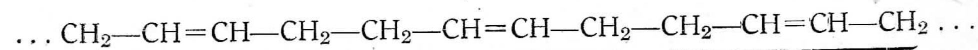
Kako je potreba za kaučukom bila sve veća, to su kemičari nastojali, da ga prirede umjetno. Njemačkim kemičarima (Fritz Hofmann, Harries) uspjelo je godine 1909. sintetizirati kaučuk, ali je trebalo 20 godina, dok se tehnički počeo proizvoditi. Danas proizvode u Njemačkoj t. zv. buna-kaučuk. Polazi se od acetilena, koji se lako dobije iz kalcijeva karbida. Sirovine za kalcijev karbid su vapno i ugalj. Iz acetilena se dobije acetaldehid, a iz njega obradivanjem sa solnom kiselinom nastaje aldol. Aldol reduciranjem prelazi u dvovalentni alkohol butilenglikol, iz njega oduzimanjem vode nastaje nezasićeni ugljikovodik butadien. Butadien pod tlakom pretvaraju u tekućinu, a onda u prisutnosti natrija u kaučuk.





(U najnovije vrieme upotrebljava se drugi način polimerizacije).

Dvostruke veze na kraju butadiena se razvežu, pa se molekule butadiena vežu jedna na drugu i tako se dobiju goleme molekule, u kojima je butadien oko 2000 puta sadržan.



Od prirodnog kaučuka razlikuje se umjetni u sastavu, jer u prirodnom kaučuku nije butadien osnova, nego metilbutadien, koji se zove izopren: $CH_2 = C(CH_3) — CH = CH_2$. Danas se prema tehničkim potrebama proizvode različite vrste kaučuka, koje po svojim svojstvima bolje odgovaraju tim potrebama nego prirodni kaučuk, a mnogo su i trajnije.

Gutaperka. Slična je kaučuku. Dobiva se iz drveća u Iztočnoj Indiji. Upotrebljava se u galvanoplastici i za posude, u kojima se čuva fluorovodična kiselina.

Vježbe: 1. Koja eterična ulja poznaješ? 2. Zašto se upotrebljavaju smole? 3. Zašto je danas kaučuk tako važan?

ALKALOIDI

Alkaloidi su spojevi različitog sastava, a zajedničko im je svojstvo, da su biljnog postanka, da sadrže dušik, da su lužnatog karaktera, da su u vodi netopivi i da djeluju otrovno. Neki se od njih upotrebljavaju u malim količinama kao liekovi.

Morfij, $C_{17}H_{19}O_3N$. Nalazi se u opiju, t. j. u osušenom mliečnom soku, koji izlazi iz narezanih stabljika i glavica nezrela maka. Služi u medicini.

Kinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Dobiva se iz kore drveta kininovca, a upotrebljava se kao liek protiv malarije (njegove soli, jer su u vodi topive).

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Nalazi se u lišću duhana. Vrlo je otrovan.

Kofein ili tein, $C_8H_{10}O_2N_4$. Nalazi se u sjemenkama kave i u lišću čaja.

Teobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Nalazi se u sjemenu kakaoa.

Kokain, $C_{17}H_{21}O_4N$. Dolazi u lišću južnoameričke koka-biljke. Upotrebljava se u medicini kao sredstvo za lokalnu anesteziju (neosjetljivost).

Strihnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$. Dolazi u sjemenu biljaka strihninovaca. Već male količine prouzrokuju grčevitu ukočenost mišića i smrt. Upotrebljava se u medicini.

Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$. Nalazi se u velebilju i u kužnjaku, a upotrebljava se kod liečenja očiju.

P. 361. Otopini kininova sulfata u vodi dodamo nekoliko kapi H_2SO_4. Vidi se modra fluorescencija, koja postane jača, ako se doda kap octene kiseline.

P. 362. Nešto kininova sulfata otopimo u vodi i podielimo otopinu na tri diela, pa redom dodajemo otopine tanina, joda u kalijevu jodidu i Nesslerova reagensa. Svuda nastaje talog.

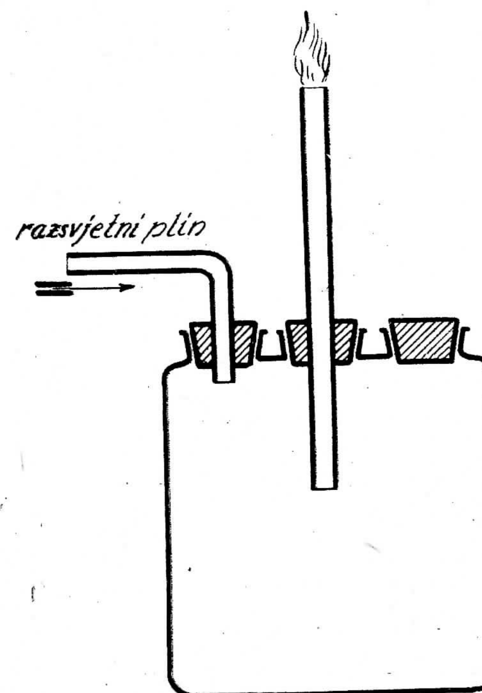
P. 363. Otopini kininova sulfata u vodi dodamo jednu ili najviše dvie kapi bromne vode, tako da otopina nije još obojena. Dodamo li sada kap po kap NH_4OH, to se otopina oboji intenzivno zeleno.

Toksini. Uzročnici su mnogih bolesti t. zv. p a t o g e n i m i k r o b i, koji razaraju stanice i izlučuju u organizmu otrove t. zv. t o k s i n e. U krvi se stvaraju a n t i t o k s i n i, koji djeluju nasuprot, a biela krvna tjelešca su prirodna obrana i čuvari u organizmu. Organizam treba u toj borbi ojačati pravilnim hranjenjem i higienom, a osim toga liekovima i kadgod t. zv. s e r u m s k o m t e r a p i j o m, s kojom je počeo L. Pasteur. U krv zdrave životinje uštrcaju se zarazne klice u maloj količini, pa kad životinja ozdravi, u njezinoj se krvi nalaze antitoksini protiv te bolesti. Serum te životinje liek je i za čovjeka, kad se unese u njegovu krv ciepljenjem ili injekcijom.

Vježbe: 1. Zašto škodi duhan? 2. Gdje raste kava? 3. Kad se vodio rat za opij i gdje?

EKSPLOZIVI I BOJNI OTROVI

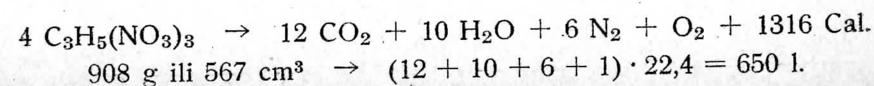
Eksplozivi. *P. 364.* Uzmemo bocu s tri grla i prvo grlo začepimo čepom, kroz koji ide ciev, kojom dovodimo razsvjetni plin. Drugo grlo začepimo čepom, kroz koji ide ciev široka 1 cm i visoka 20 cm. Treće grlo začepimo običnim čepom (sl. 124.). Kad jedno vrieme plin prolazi, onda ga treba zapaliti na vrhu cievi, koja je u sredini. Nakon nekog vremena prekinemo dovod plina, izvadimo čep s dovodnom cievi. Sad ulazi u bocu zrak. Plin na vrhu cievi gori dalje, ali onda najednoć počne plamen u cievi silaziti i kad dođe u bocu, nastane žestok prasak, koji izbaci onaj treći čep. Smjesa plina i zraka je e k s p l o d i r a l a.



Sl. 124. *Eksplozija smjese razsvjetnog plina i zraka*

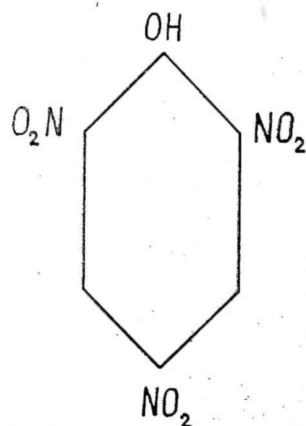
Kod eksplozije širi se paljenje izvjestnom brzinom. Ako je ta brzina veća od 1000 metara u sekundi, onda se zove d e t o n a c i j a.

Eksplozivi su smjese ili spojevi, koji se pod udarcem ili od povišene temperature razpadaju na stabilnije tvari, ponajviše plinovite. Tako se na pr. glicérintrinitrat razpada prema jednačbi:

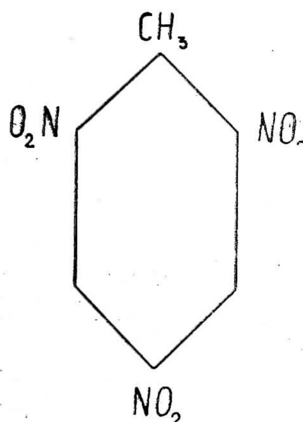


$$4\ C_3H_5(NO_3)_3 \rightarrow 12\ CO_2 + 10\ H_2O + 6\ N_2 + O_2 + 1316\ \text{Cal.}$$
$$908\ \text{g ili}\ 567\ \text{cm}^3 \rightarrow (12 + 10 + 6 + 1) \cdot 22{,}4 = 650\ \text{l.}$$

1 ccm eksploziva daje prema tome okruglo 1150 ccm plinova u normalnom stanju, a to je kod temperature eksplozije (2000⁰) više nego 10000 ccm. Tako u vrlo kratkom vremenu (10^{-4} sek.) naraste obujam na 10000-struko, a to nam razjašnjuje snažno djelovanje eksploziva. Vriednost eksploziva određena je množinom nastalih plinova, količinom oslobođene topline i brzinom gorenja (brizancom). Eksplozivi s velikom brizancom ne mogu se upotrebljavati za punjenje naboja, nego za rušenje, na pr. dinamit. U vojničke svrhe upotrebljavaju se pikrinska kiselina $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (trinitrofenol) i trotil $C_6H_2 \cdot CH_3(NO_2)_3$ (trinitrotoluol). Oba su krute tvari, koje se dadu staliti i uliti u granate i bombe. Oni služe i za rušenje.



pikrinska kiselina



trotil

Praskavi pamuk je 4—5 puta jači od crnog baruta, a upotrebljava se za punjenje granata, mina, bomba i torpeda. Smjesa glicerintrinitrata i praskavog pamuka je t. zv. p r a s k a v a ž e l a t i n a, koloidna masa, koja je jedan od najdjelotvornijih eksploziva. Otapanjem praskavog pamuka u smjesi etera i alkohola ili u acetonu dobije se masa, koja polaganije izgara. Iz nje se pravi t. zv. b e z d i m n i b a r u t, a zapravo je to malodimni barut, kojim se puni puščana municija. Obično se ovi eksplozivi dovode do eksplozije pomoću t. zv. i n i c i a l n o g e k s p l o z i v a t. j. eksploziva, koji započinje eksploziju. To su eksplozivi, koji vrlo lako eksplodiraju od udarca, kao na pr. živin fulminat CNOHg i olovni acid $Pb(N_3)_2$. Oni se meću u t. zv. čahurice (kapsle).

Bojni otrovi. Tim imenom označuju se takve otrovne tvari, koje mogu već u malim količinama u ratu štetno djelovati na određene životne procese neprijatelja i time ga onesposobiti za borbu. Oni se mogu bacati pomoću topovskih zrna ili avionskih bomba, mogu se prskati iz naročitih sprava na zemlji ili iz aviona na otvorene prostore na ljude ili na stvari, s kojima će ljudi doći u doticaj. Mogu se primieniti u sva tri agregatna stanja.

Da se neka otrovna tvar može uzeti kao bojni otrov, treba da ima naročita svojstva, koja se ne nalaze tako lako baš zajedno kod neke tvari.

Bojni otrov treba da se dade lako i brzo u djelatnim količinama razširiti po bojnom području, ali treba da se može što duže po njemu zadržati, mora biti teži od zraka, treba da djeluje otrovno i kod velikog razrjeđenja sa zrakom, zrak sa svojim sastojinama ne smije ga prebrzo pretvarati u nedjelatne tvari; treba da se može dobiti iz sirovina, kojih ima na razpolaganju; treba da bude prikladan za prenošenje, čuvanje, da je siguran prema vatri i drmanju (tresenju). Zbog tih naročitih zahtjeva odabralo se u prošlom ratu od 3000 različitih tvari 80, a i od njih je samo 20 do sada zadržano u upotrebi.

O obzirom na fiziložko djelovanje, koje se najprije osjeti, diele se bojni otrovi na pet skupina: 1) suzavci, 2) kihavci (nadražljivci), 3) zagušljivci, 4) prištavci (mjehurovci) i 5) pravi otrovi (otrovi obćeg djelovanja). Za vrieme rata označivali su municiju s bojnim otrovima križevima u različitim bojama; zato i danas služi kao vanjska oznaka otrova za svaku skupinu posebna boja: 1) biela, 2) plava, 3) zelena, 4) žuta i 5) crvena. Sastav pojedinih bojnih otrova naznačen je u posebnoj tablici na str. 226. i 227.

S u z a v c i izazivaju suze, pa sprečavaju gledanje, a osim toga draže na kašalj. Te pojave obično brzo prolaze, ako se oboljelom dovodi dovoljno svježeg zraka.

K i h a v c i napadaju nos i ždrielo i izazivaju kihanje, a u jačoj koncentraciji povraćanje i gušenje. Čisti zrak je najbolje sredstvo za oboljeloga.

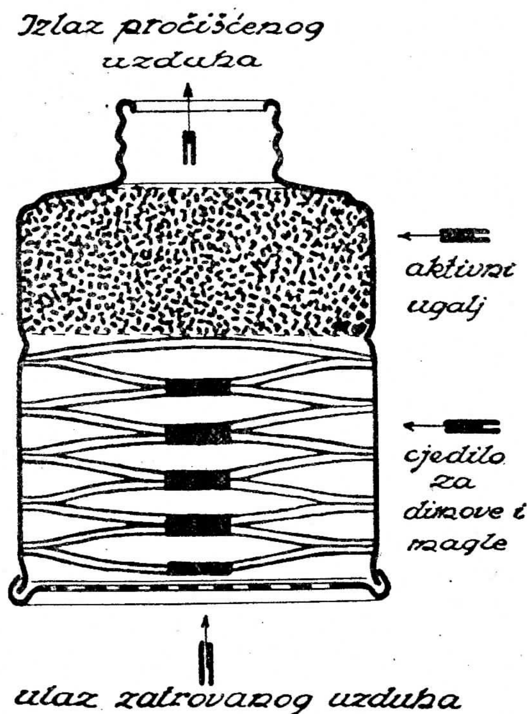
Z a g u š l j i v c i napadaju sluznice i pluća, tjeraju na kašalj, razdiru pluća, pa se čovjek uguši u vlastitoj krvi. U manjoj mjeri udisani ne izazivaju težka oboljenja, ali u većoj su smrtnosni. Oboljeli od zagušljivaca su težki bolestnici, koji moraju biti pod liečničkim nadzorom.

P r i š t a v c i napadaju postupno i izpočetka neprimjetno na tkivo organa, prodiru i kroz odjeću, pa se tek poslije pojave mjehuri ili prištevi, koji prieđu u gnojne rane, koje se težko lieče. Najjači od njih je iperit, bezbojno ulje, izparuje se kod obične temperature i lebdi u zraku kao magla, a drži se kod toplog vremena po nekoliko dana, a ako je hladno, i po 10 dana. Prva pomoć sastoji se u tome, da se napadnuti očisti suhim klornim vapnom na onim mjestima, gdje je napadnut. Za zaštitu od iperita potrebno je posebno zaštitno odielo impregnirano firnisom ili gumom.

P r a v i o t r o v i su cianovodik i ugljični monoksid. Cianovodik djeluje na središnji živčani sustav i ubija dosta brzo, a ugljični monoksid djeluje na hemoglobin. Prva pomoć sastoji se u umjetnom disanju, prskanju hladnom vodom i grijanju tiela toplim gunjevima ili termoforima. Kod trovanja cianovodikom daju se i sredstva za jačanje srdca.

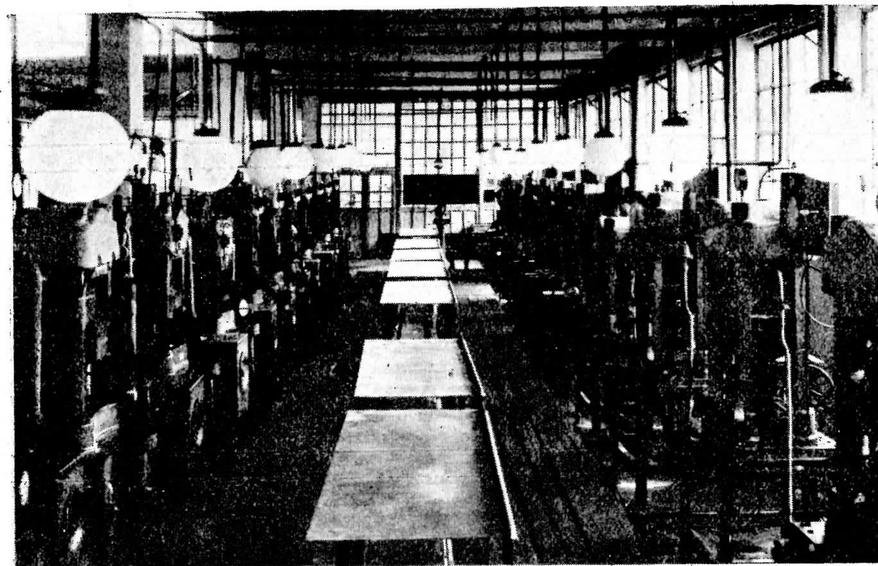
Zaštita. Glavni su činbenici otrovnosti bojnih otrova koncentracija otrova u atmosferi i vrieme, u koje je čovjek bio izložen djelovanju otrovanog zraka. Neki otrovi djeluju brže, a neki sporije. Za pojedine otrove pronađena su sredstva za ustanovljivanje prisutnosti (d e t e k t o r i) i sredstva za njihovo odstranjivanje i uništavanje (d e z i n t o k s i k a c i j u). Za slučaj opasnosti sklanjaju se ljudi u s k l o n i š t a, koja su naročito izgrađena, da sačuvaju veći broj osoba od djelovanja razornih bomba i bojnih otrova. Pojedinci meću na lice m a s k e. Njih ima dvie

vrste. Kod jednih se uobće ne udiše vanjski zrak, nego kisik iz posebne boce. One ne mogu dugo štititi, jer se kisik za par sati potroši. Dulje traju maske, koje čiste, filtriraju zrak. Maska se sastoji od obrazine, koja se navuče na lice tako, da ne propušta nigdje zrak, a učvrsti se na glavi pomoću elastičnih gumenih vrpca. Na obrazinu je nadovezano cjedilo, kroz koje se diše. U cjedilu ima dva sloja: prvi je papirni filtar, koji zadržava dimove i magle kihavaca, a drugi je aktivni ugalj, koji veže ostale bojne otrove, osim ugljičnog monoksida (sl. 125.). Obično CO ne dolazi u obzir kao bojni otrov. Okna na maski su od t. zv. tripleks-stakla, koje se ne razkida, ako pukne. Sastoji se od dva komada stakla sliepljena s acetilnom celulozom. Trajanje cjedila ovisi o naravi absorbiranog plina,

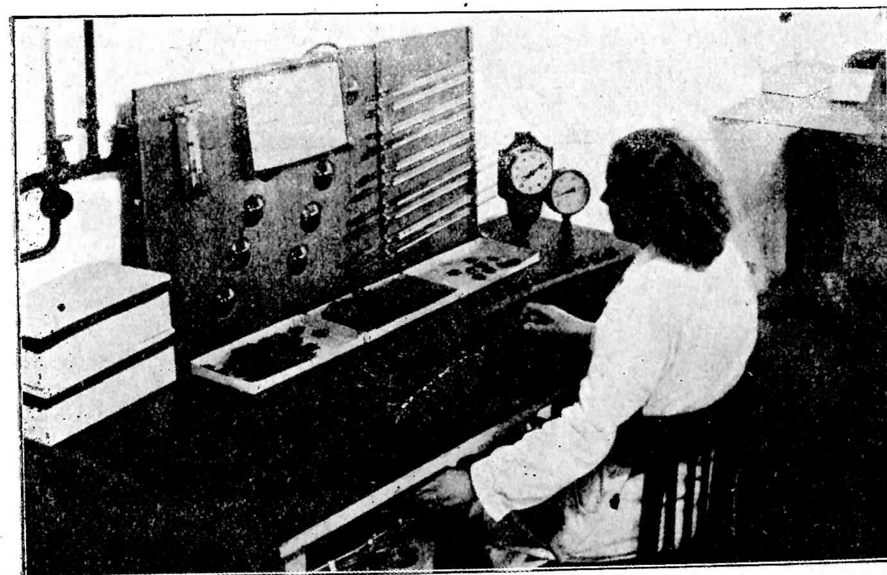


Sl. 125. *Cjedilo civilne plinske maske*

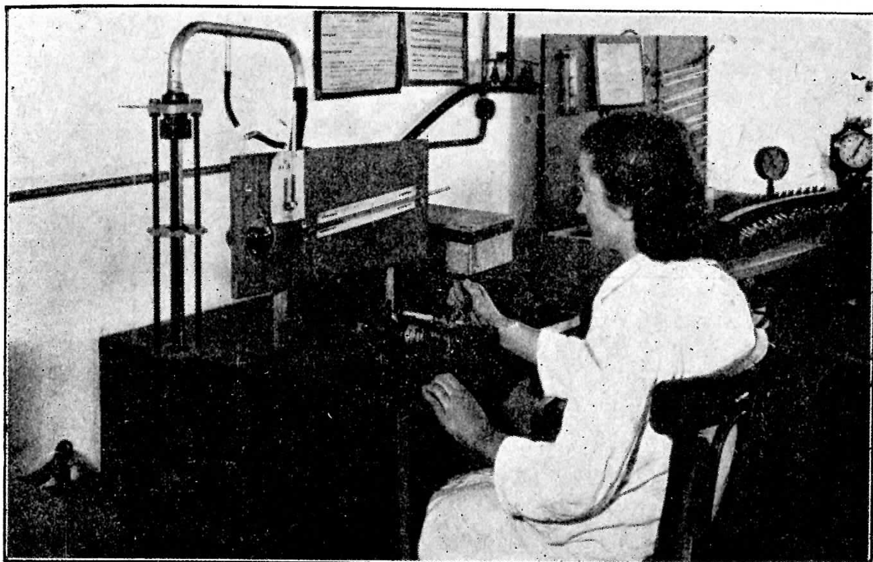
o njegovoj koncentraciji, o načinu disanja i t. d. Zaštitni sloj protiv kihavaca nije prije bio u maski, pa su kihavci prodirali kroz maske, prisilili ljude, da ih skinu, a onda su drugi otrovi djelovali. Protiv iperita oblače se zaštitna odiela. Kod nas pravi maske za zaštitu civilnog pučanstva tvornica Bata u Borovu (sl. 126.—131.). Sl. 126. predočuje odjel za prešanje obrazina, sl. 127. kontrolu stezanja ventila, sl. 128. kontrolu odpora ventila pri disanju, sl. 129. kontrolu odpora filtra pri disanju, sl. 130. kontrolu filtra na nefelometru (grč. »maglomjer«) i sl. 131. kontrolu gotovog filtra s bojnim otrovima klorpikrinom i fosgenom u tvornici Bata.



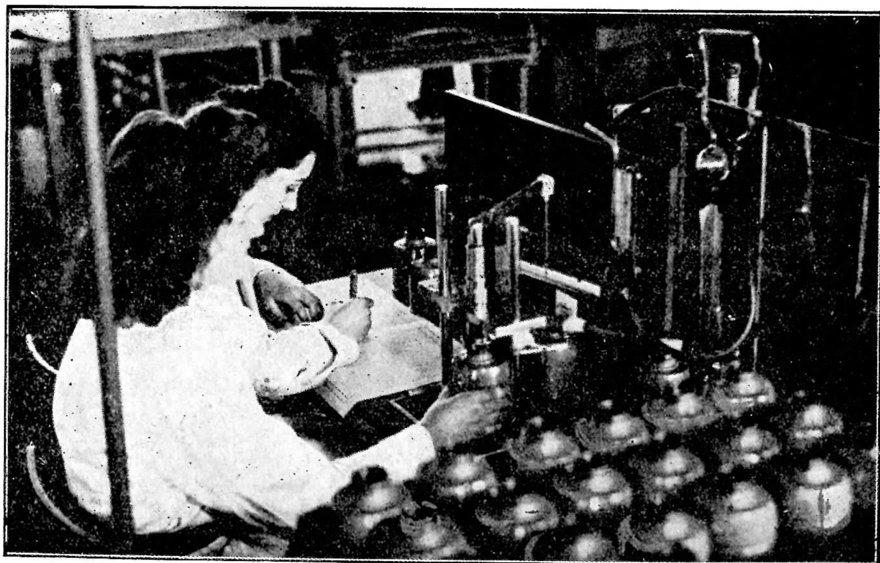
Sl. 126. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu*
Odjel za prešanje obrazina



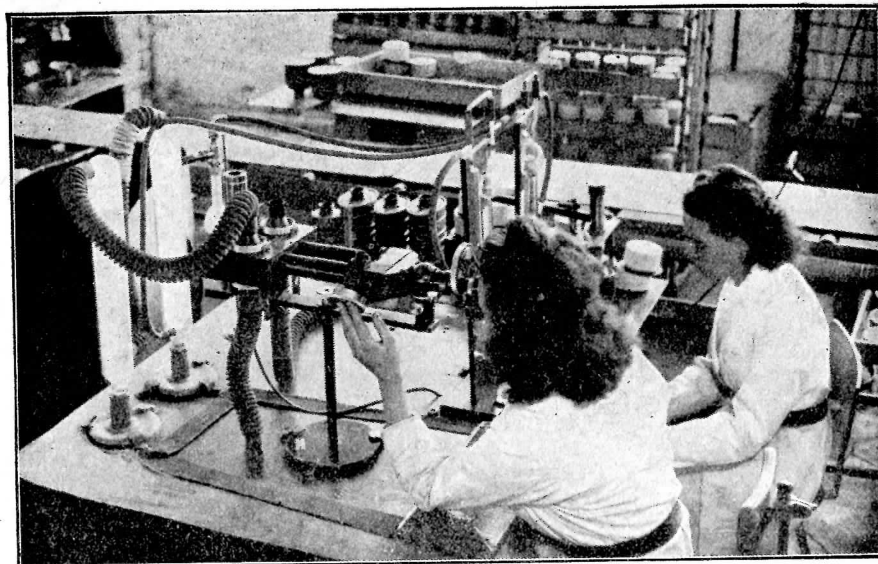
Sl. 127. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu*
Kontrola stezanja ventila



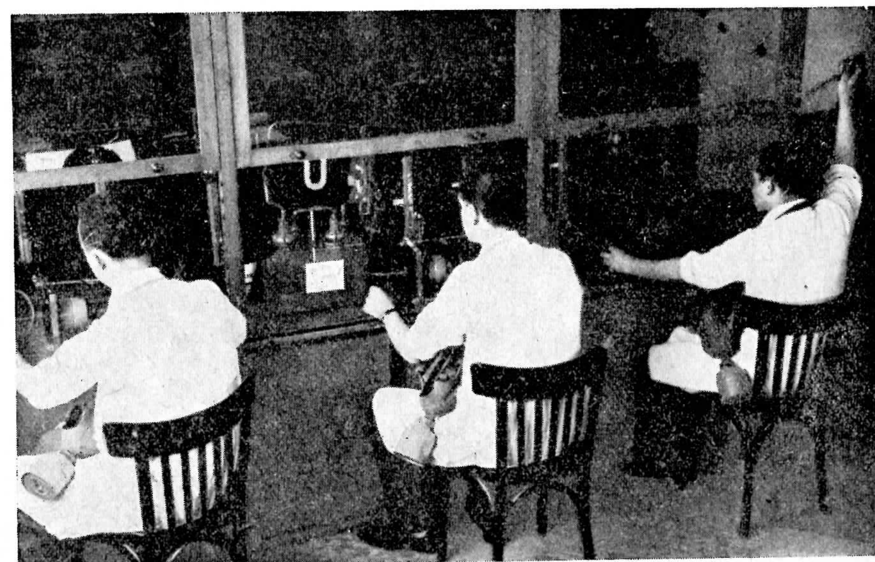
Sl. 128. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu*
Kontrola odpora ventila pri disanju



Sl. 129. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu*
Kontrola odpora filtra pri disanju



Sl. 130. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu.*
Kontrola filtra na nefelometru.

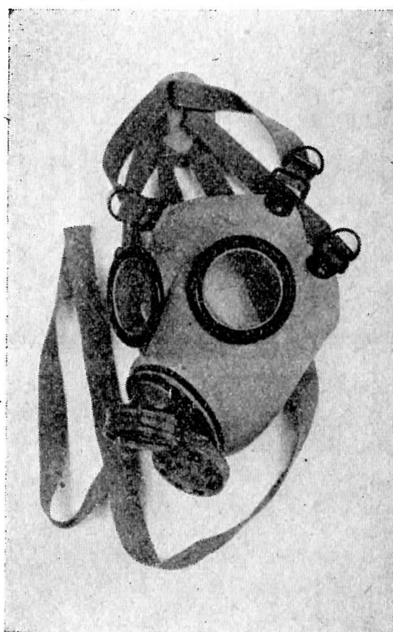


Sl. 131. *Izrada plinskih maska u tvornici Bata u Borovu.*
Kontrola gotovog filtra s bojnim otrovima.

Pregled najvažnijih bojnih otrova

Skupina	Ime	Sastav	Stanje kod obične temperature	Opasan u količini mg u m³ zraka	Miris	Djelovanje	Neutralizacija i razkuživanje	Zaštita	Prva pomoć
1.	Bromaceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$	tekućina	34 mg	oštar	izaziva suze	pare se na zraku razplinjuju	maska	zračenje i izpiranje sluznica
	Kloracetofenon	$C_6H_5\ CO\ CH_2Cl$	krut	4,5 mg	kao voće		alkohol eter i benzol	maska s umetkom protiv dima i magle	
2.	Difenilarsincianid (Clark II)	$(C_6H_5)_2As\ CN$	gusta masa	0,25 mg	po gorkom bademu	podražuje sluznice, uzrokuje gušenje i povraćanje	otapa se u kloroformu		
	Difenilaminarsinklorid (Adamsit)	$C_6H_4 <{}^{NH}_{As-Cl}> C_6H_4$		2 mg	bez mirisa				
3.	Fosgen	$COCl_2$	plin	45 mg	gnjilo voće	podražuju na kašljanje, koje prelazi u krvavi i zagušljivi kašalj i vodi do gušenja	otapa se u benzinu	maske s ugljenim filtrom jake adsorpcije	ozliedeni se ne smiju gibati, zato nikakvo umjetno disanje, nego davanje kisika i grijanje
	Difosgen (Perstoff, Surpalite)	$CO <{}^{Cl}_{OCCl_3}$	tekućina	45 mg	kiselast		otopina NH_3, Na_2CO_3 i $Na_2S_2O_3$		
	Klorpikrin (Klop)	CCl_3NO_2	tekućina	50 mg	jedak, zagušljiv		otopina Na_2SO_3		
	Etilarsindiklorid (Dick)	$C_2H_5\ AsCl_2$	uljasta tekućina	15 mg	kao voće		razpada se u vodi		
4.	Diklordietilsulfid (Iperit)	$S <{}^{CH_2 \cdot CH_2Cl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	tekućina	70 mg	kao luk i gorušica	podražuju sluznice, razaraju organsko tkivo, stvaraju težke opekline i rane	klorno vapno i otopine kloramina	maska i zaštitno odielo	lice očistiti vatom od tekućine, oprati mlakom vodom i sapunom i dezinficirati otopinom hipermangana; ostale dielove očistiti pilovinom, posipati klornim vapnom u prahu, onda što prije okupati se
	Klorvinilarsindiklorid (Lewisit)	$CHCl = CH - AsCl_2$	tekućina	48 mg	kao lišće od geranija		raztvara ga voda		

*



Sl. 132. *Maska*

Tablica počela

Simbol	Ime	Redni broj	Atom. tež.
(Ab)	(alabamij)	85	(221)
Ac	aktinij	89	227
Ag	srebro	47	107,880
Al	aluminij	13	26,97
Ar	argon	18	39,944
As	arsen	33	74,91
Au	zlato	79	197,2
B	bor	5	10,82
Ba	barij	56	137,36
Be	berilij	4	9,02
Bi	bizmut	83	209,00
Br	brom	35	79,916
C	ugljik	6	12,010
Ca	kalcij	20	40,08
Cd	kadmij	48	112,41
Ce	cerij	58	140,13
Cl	klor	17	35,457
Co	kobalt	27	58,94
Cp	kasiopij	71	174,99
Cr	krom	24	52,01
Cs	cezij	55	132,91
Cu	bakar	29	63,57
Dy	disprozij	66	162,46
Er	erbij	68	167,2
Eu	europij	63	152,0
F	fluor	9	19,00
Fe	željezo	26	55,85
Ga	galij	31	69,72
Gd	gadolinij	64	156,9
Ge	germanij	32	72,60
H	vodik	1	1,0080
He	helij	2	4,003
Hf	hafnij	72	178,6
Hg	živa	80	200,61
Ho	holmij	67	164,94
(Il)	(ilinij)	61	—
In	indij	49	114,76
Ir	iridij	77	193,1
J	jod	53	126,92
K	kalij	19	39,096
Kr	kripton	36	83,7
La	lantan	57	138,92
Li	litij	3	6,940
(Ma)	(mazurij)	43	—
Mg	magnezij	12	24,32
Mn	mangan	25	54,93
Mo	molibden	42	95,95
N	dušik	7	14,008
Na	natrij	11	22,997
Nb	niobij	41	92,91
Nd	neodim	60	144,27
Ne	neon	10	20,183
Ni	nikalj	28	58,69
O	kisik	8	16,000
Os	ozmij	76	190,2
P	fosfor	15	30,98
Pa	protaktinij	91	231
Pb	olovo	82	207,21
Pd	paladij	46	106,7
Po	polonij	84	210
Pr	prazeodim	59	140,92
Pt	platina	78	195,23
Ra	radij	88	226,05
Rb	rubidij	37	85,48
Re	renij	75	186,31
Rh	rodij	45	102,91
Rn	radon (emanacija)	86	222
Ru	rutenij	44	101,7
S	sumpor	16	32,06
Sb	stibij (antimon)	51	121,76
Sc	skandij	21	45,10
Se	selen	34	78,96
Si	silicij	14	28,06
Sm	samarij	62	150,43
Sn	kositar	50	118,70
Sr	stroncij	38	87,63
Ta	tantal	73	180,88
Tb	terbij	65	159,2
Te	telur	52	127,61
Th	torij	90	232,12
Ti	titan	22	47,90
Tl	talij	81	204,39
Tu	tulij	69	169,4
U	uran	92	238,07
V	vanadij	23	50,95
(Vi)	(virginij)	87	(224)
W	volfram	74	183,92
Zn	cink	30	65,38
Zr	cirkonij	40	91,22
X	ksenon	54	131,3
Y	itrij	39	88,92
Yb	iterbij	70	173.04

Prirodni sustav počela

Period i broj počela	Red	SKUPINE I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII a	0 b
I 2·1² = 2	1	1 H 1,0080															2 He 4,003
II 2·2² = 8	2	3 Li 6,940		4 Be 9,02		5 Be 10,82			6 C 12,010		7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00		10 Ne 20,183
III 2·2² = 8	3	11 Na 22,997		12 Mg 24,32		13 Al 26,97			14 Si 28,06		15 P 30,98		16 S 32,06		17 Cl 35,457		18 Ar 39,944
IV 2·3² = 18	4	19 K 39,096		20 Ca 40,08		21 Sc 45,10		22 Ti 47,90		23 V 50,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55,85 58,94 58,69	
	5		29 Cu 63,57		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,91		34 Se 78,96		35 Br 79,916		36 Kr 83,7
V 2·3² = 18	6	37 Rb 85,48		38 Sr 87,63		39 Y 88,92		40 Zr 91,22		41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 (Ma)		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101,7 102,91 106,7	
	7		47 Ag 107,880		48 Cd 112,41		49 In 114,76		50 Sn 118,70		51 Sb 121,76		52 Te 127,61		53 J 126,92		54 X 131,3
VI 2·4² = 32	8	55 Cs 132,91		56 Ba 137,36		57—71		72 Hf 178,6		73 Ta 180,88		74 W 183,92		75 Re 186,31		76 Os 77 Ir 78 Pt 190,2 193,1 195,23	
	9		79 Au 197,2		80 Hg 200,61		81 Tl 204,39		82 Pb 207,21		83 Bi 209,00		84 Po 210		85 (Ab) (221)		86 Rn 222
VII	10	87 (Vi) (224)		88 Ra 226,05		89 Ac 227		90 Th 232,12		91 Pa 231		92 U 238,07					

57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 (Il)	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tu 169,4	70 Yb 173,04	71 Cp 174,99

ABECEDNO KAZALO

[redacted]

123